



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
AT CHICAGO

801 S. MORGAN  
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS





QD

1

A716

V. 10

JULY-DEC

1955

PER



X  
JUILLET-AOUT 1955

DOUZIÈME SÉRIE  
*des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

---

# ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET P. LEBEAU

---

TOME 10 II

---

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI<sup>e</sup>

PUBLICATION ÉDITÉE AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## SOMMAIRE du N° de JUILLET-AOUT 1955

Les formes tautomères de la camphoquinone en solution, par J. MODIANO. . . . .	541
Pyrolyse de l'acétone. Étude théorique et pratique d'une lampe à cétène, par ALAIN GIBAUD. . . . .	590
Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine, par P. ASSAYAG. . . . .	637
Contribution à l'étude de l'union labile de l'oxygène au carbone : Influence de quelques substituants sur la photooxydation du mésodiphénylanthracène, par MARIE-THÉRÈSE MELLIER. . . . .	666

### PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL (1955)

FRANCE ET UNION FRANÇAISE . . . . .	5.000 fr.
<i>Règlement par chèque bancaire, chèque postal (Compte n° 599, Paris) ou mandat.</i>	
BELGIQUE ET LUXEMBOURG . . . . .	850 fr. belges.
AUTRES PAYS. . . . .	17 \$ U.S.A.

*Prix également payables dans les autres monnaies,  
au cours des règlements commerciaux du jour du paiement.*

*Règlement par l'une des voies suivantes :*

- a) Chèque sur Paris d'une banque officielle,
- b) Virement par banque sur compte étranger,
- c) Mandat international.

Changement d'adresse : 50 fr.

### ADMINISTRATION ET PUBLICITÉ :

LIBRAIRIE MASSON ET C<sup>ie</sup>,  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (VI<sup>e</sup>)  
Tél. : Danton 56-11 et Odéon 70-81

*Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit d'une thèse (maximum : 250 exemplaires). En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.*



**“ PAS DE LABO SANS OPTIQUE ”**

**“ PAS D'OPTIQUE SANS O. P. L. ”**

### INSTRUMENTS DE LABORATOIRE

Réfractomètres à main — Réfractomètre Universel (type Abbe) —  
Bio-réfractomètre — Réfractomètre d'exploitation — Loupes bino-  
culaires — Chambre-Reflex pour macro et microphotographie sur  
FOCA 24 × 36 — Projecteur automatique « AUDAX » pour 24 × 36  
en cache 5 × 5...

*Prix et notice sur demande*

## OPTIQUE ET PRÉCISION DE LEVALLOIS

— Service Commercial : 10, rue Auber, PARIS (9<sup>e</sup>) —



# LES FORMES TAUTOMÈRES DE LA CAMPHOQUINONE EN SOLUTION (\*)

Par J. MODIANO

## INTRODUCTION

Peu de corps en solution présentent des propriétés idéales, c'est-à-dire que peu de molécules se comportent de la même manière lorsqu'elles sont seules ou en présence d'une autre espèce.

La structure des molécules cétoniques ou dicétoniques en solution a déjà tenté nombre de nos prédécesseurs. En particulier, les molécules de solvants polaires possèdent un champ de forces électrostatiques dont l'influence sur les groupements carbonyle, eux-mêmes polaires, est susceptible de perturber leur structure initiale. Les cétones présentent quelquefois des réarrangements moléculaires par tautomérisation cétoénolique. Les chercheurs attirés par les phénomènes en solution seront donc facilement orientés vers ce genre de molécules.

Si un grand nombre de techniques physiques sont utilisables dans les cas généraux, il faut y ajouter toutes celles attachées aux propriétés optiques, utilisables dans le cas des molécules actives.

La camphoquinone est une dicétone- $\alpha$  qu'il est facile de préparer à partir du camphre; elle doit à ses deux fonctions carbonyle en 1-2 une grande réactivité. Elle se rapproche ainsi des aldéhydes. D'autre part, elle possède un atome d'hydrogène en position 4, rendu mobile par sa liaison à un carbone ternaire, et par la présence, dans son entourage immédiat, des groupements carbonyle.

Quelques rares données bibliographiques (1) lui confèrent un pouvoir rotatoire :

$\rho_D =$  — 105° dans le benzène,  
— 105° dans le chloroforme, mais seulement  
— 50°6 dans le méthanol.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 21 mai 1954.

(1) ARMSTRONG et ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1272.

Cette première constatation rendait la camphoquinone attachante à celui préoccupé des structures en solution.

Les données polarimétriques ont été complétées par l'étude de la dispersion optique permettant d'établir le diagramme de Darmais révélateur de la complexité du système étudié.

La spectroscopie ultra-violette et visible a confirmé les résultats polarimétriques et a permis d'avancer de nouvelles hypothèses.

On comptait d'autre part sur la spectroscopie infrarouge pour éclaircir la nature de la transformation structurale.

La polarographie, les spectres de rayons X, la conductimétrie ont donné chacun quelques indications, ce qui a permis de recouper toutes les hypothèses faites dans chaque cas.

Le présent travail est divisé comme suit :

*Chapitre premier.* — Solutions de camphoquinone dans l'éthanol anhydre et aqueux.

*Chapitre II.* — Essais de déplacement de l'équilibre vers la forme non cétonique.

*Chapitre III.* — Mutarotation observée pour d'autres alcools.

*Chapitre IV.* — Solutions de camphoquinone dans divers solvants organiques.

*Chapitre V.* — Réduction de la camphoquinone.

*Chapitre VI.* — Essais de dosage de la forme énolique.

*Conclusion.*

Tous les solvants employés sont purifiés selon les méthodes proposées par le Bureau International des Etalons Physico-chimiques. Les tolérances admises sont 0°05 C sur le point d'ébullition, et 0,0002 unités sur les densités et indices de réfraction.

La camphoquinone a été préparée suivant la méthode décrite en 1934 par J. Allard <sup>(2)</sup> et par divers auteurs <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup>. On oxyde le camphre par l'anhydride sélénieux. L'oxygène se fixe en  $\alpha$  du groupement CO. Les aiguilles jaunes obtenues fondent à  $199^{\circ}5 \pm 0^{\circ}1$  C. Aucun dosage de cette dicétone n'est indiqué dans la littérature. Divers essais m'ont conduit à adopter un dosage direct au bisulfite, en suivant la réaction par conductimétrie. Le dosage se fait à 0° C, dans une cellule de 50 cm<sup>3</sup> de capacité. La solution est agitée mécaniquement. Le sulfite acide est ajouté à l'aide d'une burette de 8 cm<sup>3</sup> au quarantième de centimètre cube. Le dosage dure 2 heures environ, car le dérivé bisulfitique ne se forme pas instantanément. C'est un précipité blanc.

La variation de conductibilité avec la quantité de bisulfite ajouté se

---

<sup>(2)</sup> J. ALLARD, *Bull. Inst. du Pin*, 1934, 127.

<sup>(3)</sup> W. C. EVANS, J. M. RIDGIN et J. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137.

<sup>(4)</sup> H. RUPE et A. TOMMASI, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 204, 1081.

<sup>(5)</sup> J. VENE, *C. R.*, 1943, 216, 772.



traduit par deux segments de droite faisant entre eux un angle de  $160^\circ$  environ. On peut ainsi doser des solutions 0,15 à 0,25 molaire de camphoquinone avec une erreur inférieure à 1 p. 100.

## CHAPITRE PREMIER

### Solutions de camphoquinone dans l'éthanol anhydre et aqueux.

Les alcools sont des liquides fortement polaires qui manifestent une grande réactivité vis-à-vis des molécules cétoniques.

Ils sont, d'autre part, fortement associés à l'état liquide. L'introduction d'une molécule polaire telle que la camphoquinone perturbe certainement cette association.

**Propriétés optiques.** — Le pouvoir rotatoire d'un composé, déterminé pour une seule radiation, ne peut rendre compte de l'état d'une solution. Il est nécessaire d'utiliser au moins deux radiations. E. Darmois <sup>(6)</sup> a en effet montré que l'on peut établir un diagramme caractéristique du système de deux constituants optiquement actifs. L'établissement de ce diagramme permet de vérifier, dans une solution d'un corps pur, la présence de tout corps actif étranger. On peut connaître ainsi le comportement d'un composé actif au cours d'une transformation.

Les longueurs d'onde des raies généralement employées sont :  $5893 \text{ \AA}$  (sodium) et  $5460 \text{ \AA}$  (mercure). La radiation  $4360 \text{ \AA}$  du mercure ne peut être employée en raison de l'absorption intense de la camphoquinone dans cette région.

Deux lampes, à vapeurs de sodium et de mercure, ont été utilisées. Les polarimètres sont du type Laurent ; l'un des deux polarimètres a subi une transformation permettant l'utilisation d'une longueur d'onde quelconque : la lame demi-onde a été remplacée par deux lames semi-circulaires en quartz, accolées, d'épaisseur légèrement différente. Ce dispositif a été décrit par Poynting <sup>(7)</sup>. Une enceinte thermostatique à air maintient la température constante à  $\pm 0,1^\circ \text{C}$ .

Les tubes polarimétriques en verre pyrex à fenêtres soudées possèdent une tubulure latérale pour l'introduction de la solution.

**Solutions dans l'éthanol anhydre.** — La camphoquinone est peu soluble dans l'éthanol. Les pointés ont été faits à deux températures

<sup>(6)</sup> E. DARMOIS, *Ann. Chim. et Phys.*, 1911, 22, 247.

<sup>(7)</sup> J. H. POYNTING, *Phil. Mag.*, 1880, 10, 18.

différentes  $20^{\circ}\text{C}$  et  $32^{\circ}\text{C}$ . Dans tous les cas, le pouvoir rotatoire varie avec le temps; sa valeur absolue diminue. Cette variation dure environ 24 heures.

La bande d'absorption de la camphoquinone, située à  $4680\text{ \AA}$ , cause une dispersion anormale <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup>.

D'autre part, le pouvoir rotatoire, à l'équilibre, varie avec la concentration. La courbe obtenue passe par un minimum, en valeur absolue, dont la position est indépendante de la longueur d'onde utilisée, ainsi que de la température (fig. 1). Les densités de ces solutions ne présentent pas d'anomalie.

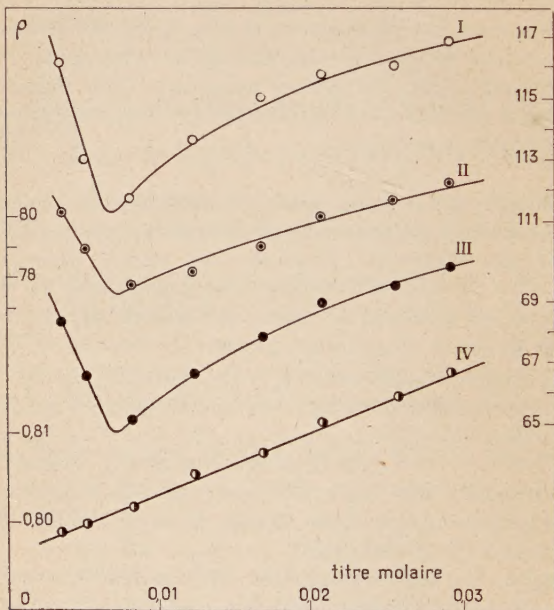


Fig. 1.

- Pouvoirs rotatoires ( $5460\text{ \AA}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ )
- Pouvoirs rotatoires ( $5893\text{ \AA}$ ,  $32^{\circ}\text{C}$ )
- Pouvoirs rotatoires ( $5893\text{ \AA}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ )
- Densités  $d_4^{15}$ .

L'écart entre les pouvoirs rotatoires à  $20^{\circ}\text{C}$  et à  $32^{\circ}\text{C}$  est considérable. Un accroissement de température rapproche la valeur du pouvoir rotatoire de celle observée au début de la mutarotation.

<sup>(8)</sup> N. VEDENEVA, *Ann. Physik*, 1923, 72, 122-140.

<sup>(9)</sup> T. M. LOWRY et H. K. GORE, *Proc. Royal Soc.*, 1932, A 135, 13-22.

<sup>(10)</sup> T. M. LOWRY et J. CUTTER, *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 604.



NATURE THERMODYNAMIQUE DE LA MUTAROTATION. — Toutes les courbes exprimant la variation du pouvoir rotatoire avec le temps traduisent une réaction du premier ordre.

Soient :

- $\rho_a$  pouvoir rotatoire initial,
- $\rho_b$  pouvoir rotatoire du produit de la réaction,
- $\rho_x$  pouvoir rotatoire au temps  $t$ ,
- $\rho_e$  pouvoir rotatoire à l'équilibre,
- $x$  quantité de camphoquinone transformée au temps  $t$ ,
- $k_1$  constante de vitesse de la réaction  $Cq \rightarrow Z$ .
- $k_2$  constante de vitesse de la réaction  $Z \rightarrow Cq$ .

L'équation différentielle de la marche de la réaction s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = k_1(\rho_a - x\rho_a + x\rho_b) - k_2(x\rho_a - x\rho_b).$$

Un calcul classique conduit à :

$$K = (k_1 + k_2) = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{\rho_a - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}.$$

La variation de l'expression  $\log \frac{\rho_a - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}$  avec le temps se traduit graphiquement par une droite passant par l'origine, dont la pente est la constante  $K$  cherchée. Pour différentes concentrations en camphoquinone, cette valeur est en moyenne égale à  $12 \cdot 10^{-5}$  lorsqu'on exprime  $t$  en secondes et qu'on utilise les logarithmes décimaux.

**Solutions dans l'éthanol aqueux.** — Lorsque les mêmes expériences sont reprises en utilisant comme solvant l'éthanol aqueux, le même phénomène de mutarotation apparaît. Une étude approfondie du système camphoquinone-éthanol-eau s'imposait, un troisième constituant pouvant modifier le phénomène. De telles mesures pourraient mettre en lumière la cause de la mutarotation observée.

Douze solutions furent préparées de la manière suivante :

A un poids toujours constant de camphoquinone : 0,800 g, on ajoute des quantités d'eau variables et complète à 15 cm<sup>3</sup> avec de l'éthanol absolu en fiole picnométrique. Le rapport  $\frac{V}{M}$  qui intervient dans le calcul du pouvoir rotatoire est ainsi conservé pour chaque solution. Le titre molaire du mélange eau-alcool varie alors de 0 pour l'éthanol anhydre à 0,4760 pour la solution la plus riche en eau. Au delà de cette valeur, la camphoquinone précipite.

La mutarotation se traduit par deux séries de douze courbes. Certaines d'entre elles sont très voisines et il est impossible de les représenter toutes sur un même graphique. Aussi sur les figures 2 et 3 ne trouvera-t-on que deux réseaux de huit courbes.

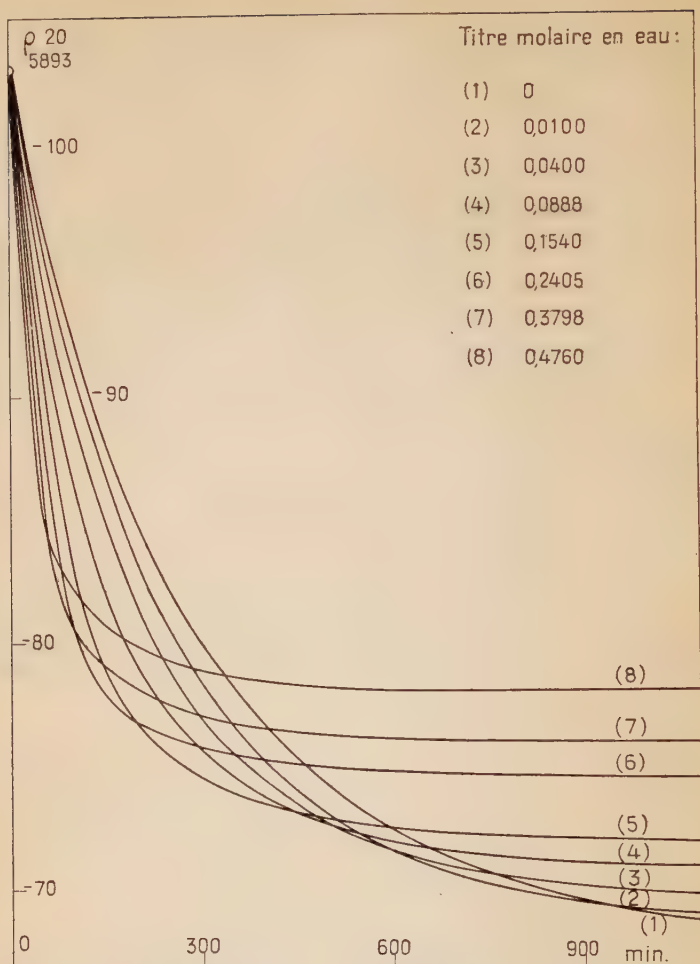


Fig. 2. — Mutarotation des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

— L'extrapolation à l'origine du temps de toutes les courbes obtenues pour une même longueur d'onde semble conduire à un point commun.

— La valeur absolue du pouvoir rotatoire à l'équilibre, ainsi que la constante de vitesse, croissent avec le titre en eau.

— Lorsqu'on représente la variation du pouvoir rotatoire à l'équilibre avec la concentration en eau, on obtient, pour chaque longueur d'onde, une courbe régulière (fig. 4).



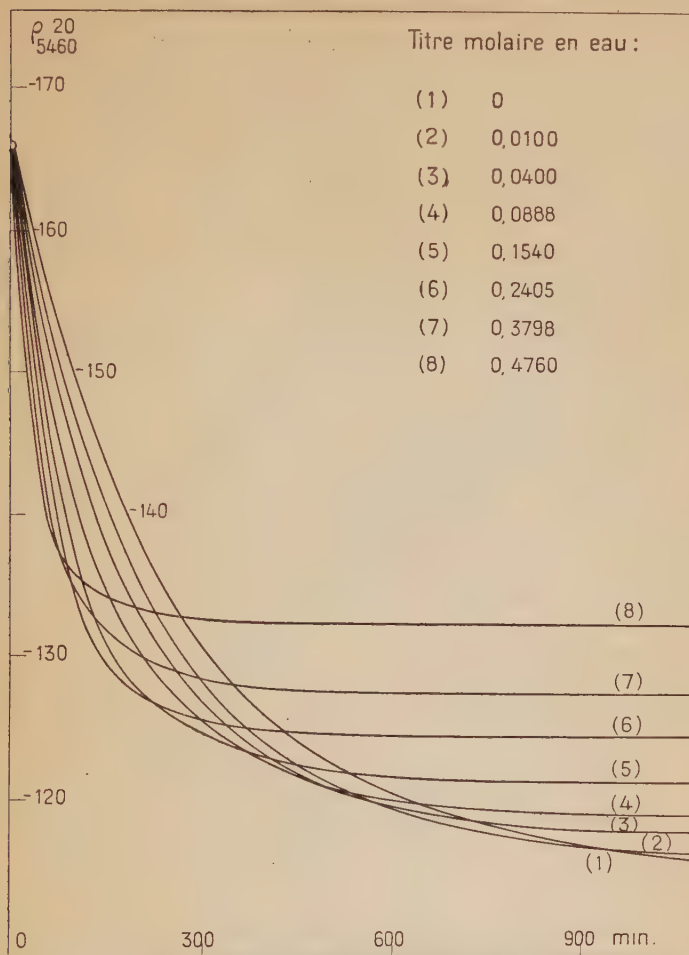


Fig. 3. — Mutarotation des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

On n'observe aucune variation d'indice ou de densité entre le début et la fin de la mutarotation.

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE DARMOIS. — Considérons deux ordonnées correspondant aux deux longueurs d'onde  $5893 \text{ \AA}$  et  $5460 \text{ \AA}$ . Portons sur chacune d'elles les pouvoirs rotatoires déterminés précédemment, et joignons les valeurs correspondantes (pour une même solution, temps de mutarotation égaux).

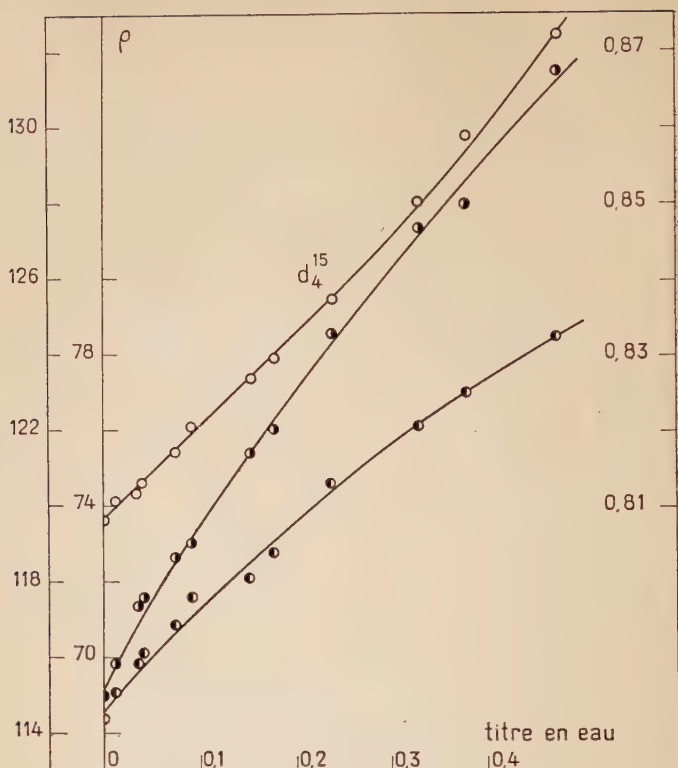


Fig. 4. — Pouvoirs rotatoires à l'équilibre et densités des solutions camphoquinone-éthanol-eau.

●  $\lambda = 5\,460\text{ \AA}$

●  $\lambda = 5\,893\text{ \AA}$

On obtient un faisceau de droites concourantes (fig. 5). Les coordonnées du point de rencontre ainsi défini sont :

$$4\,500\text{ \AA} \text{ et } +35^\circ.$$

L'interprétation de ce diagramme permet de tirer plusieurs conclusions :

1) Il n'existe qu'un seul composé autre que la camphoquinone dans l'alcool ou le solvant binaire eau-alcool.

2) Le corps formé est doué de pouvoir rotatoire.

En effet, il ne peut y avoir racémisation de la camphoquinone. Le point de rencontre du faisceau se trouverait alors sur l'axe des abscisses ; de plus l'équilibre dépend de la température.

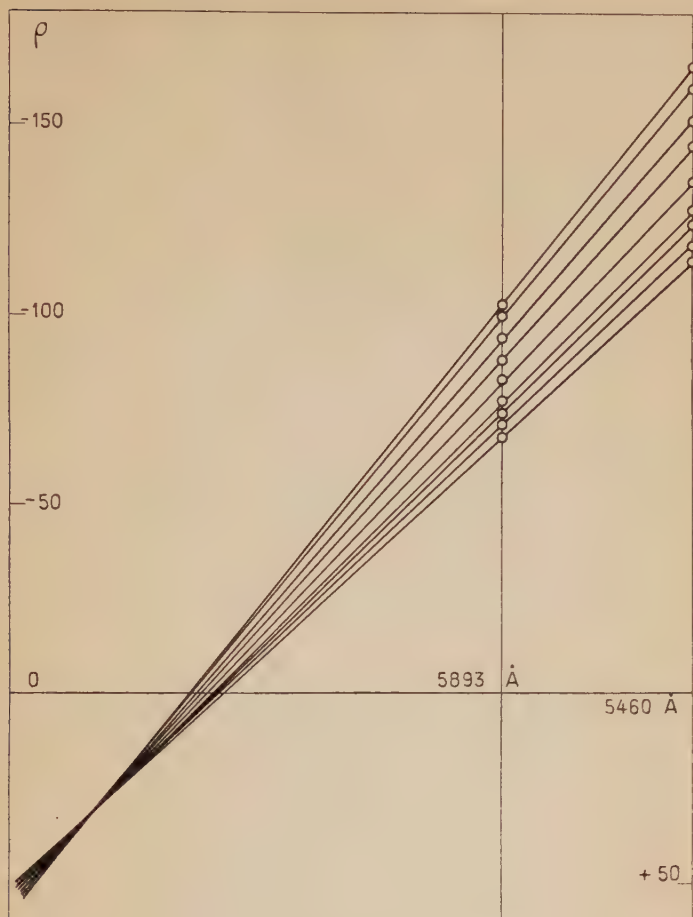


Fig. 5. — Diagramme de Darmois.

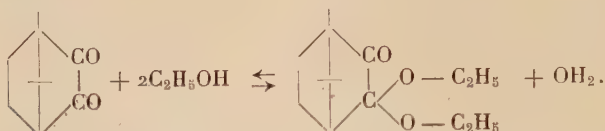
3) Le produit formé est indépendant de la quantité d'eau introduite. A une température donnée, les molécules d'eau déplacent l'équilibre thermodynamique et augmentent la vitesse de mutarotation.

**Essai d'interprétation.** — Il semble que trois hypothèses puissent être avancées pour expliquer la mutarotation. Les deux premières font appel à des réactions bimoléculaire et trimoléculaire; l'expression cinétique de celles-ci restera une expression du premier ordre. Il



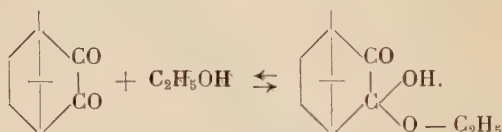
s'agit en effet de solutions diluées ; la concentration en alcool est suffisante pour être considérée comme constante.

**Acétalisation :**



Cette réaction fait apparaître une molécule d'eau, et on a vu que l'introduction d'eau dans le système camphoquinone-éthanol tendait à lui redonner son pouvoir rotatoire initial.

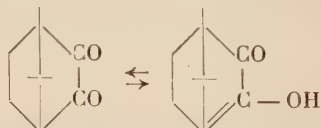
**Semi-Acétalisation :**



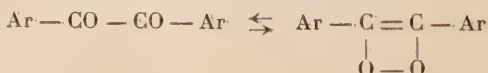
De tels composés n'ont jamais été isolés, sauf à l'état de sels métalliques <sup>(11)</sup>.

**Tautomérisation de la molécule de camphoquinone.** — Les travaux de H. Moureu <sup>(12)</sup> sur les dicétones- $\alpha$  ont montré la réelle énoilisation de ces composés. Certains énoils ont même été isolés.

Cette hypothèse, appliquée à la camphoquinone, conduirait à :



Il n'est pas inutile de signaler la tautomérisation conduisant à l'époxyde observée pour les composés du groupe du benzyle :



Acétal, semi-acétal, énoil ou époxyde de la camphoquinone seraient doués d'activité optique.

<sup>(11)</sup> A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 4, 41, 788.

<sup>(12)</sup> H. MOUREU, *Ann. Chim.*, 1930, 14, 283.

**Acétalisation.** — Si la réaction d'acétalisation apparaît, elle est équilibrée. Il est donc possible de modifier cet équilibre par addition, ou élimination, d'un corps réagissant. Toutes les tentatives de déplacement d'équilibre par élimination de la molécule d'eau ont été vaines. De même, il n'a pas été possible, dans les mêmes conditions (solution alcoolique et à froid) d'hydrolyser l'acétal (J. Modiano et J. C. Pariaud) <sup>(13)</sup>. D'autre part, une solution mixte de camphoquinone et d'acétal dans l'éthanol présente une mutarotation. Si l'on tient compte du pouvoir rotatoire propre de l'acétal, la quantité de campho-

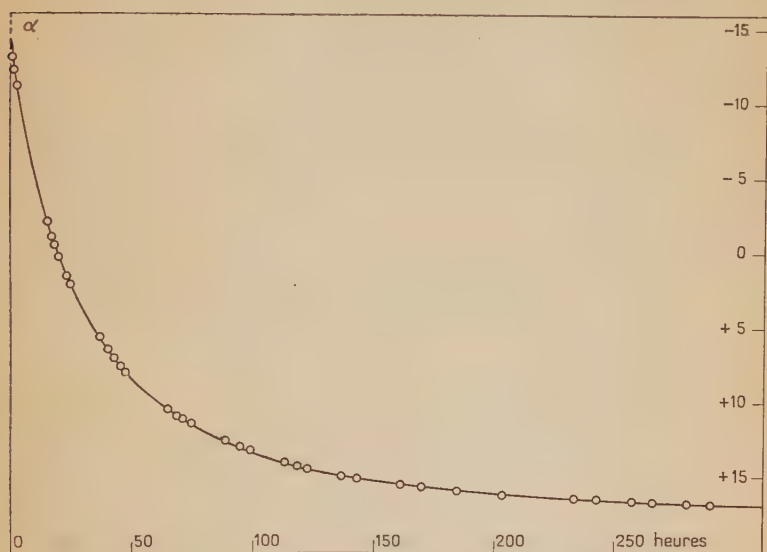


Fig. 6. — Acétalisation de la camphoquinone.

quinone transformée est la même que celle déterminée pour une solution alcoolique identique de camphoquinone pure.

L'hypothèse de l'acétalisation a donc été rejetée.

L'acétal employé a été préparé suivant la méthode décrite par Mmes M. Bredt-Savelsberg et E. Bundt <sup>(14)</sup>.

La grande différence des pouvoirs rotatoires de la camphoquinone et de son acétal ( $-100^\circ$  et  $+62^\circ$  environ) permet de suivre polarimétriquement la réaction. La figure 6 indique les résultats obtenus pour une solution préparée à l'aide de :

<sup>(13)</sup> J. MODIANO et J. C. PARIAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 642.

<sup>(14)</sup> M. BREDT-SAVELSBERG et E. BUNDT, *J. für Prakt. Chem.*, 1931, 131, 29.





variations continues, créée par G. Urbain et développée par P. Job <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup>.

Deux propriétés physiques furent choisies, qui satisfont sensiblement aux conditions d'additivité requises.

**MÉTHODE POLARIMÉTRIQUE.** — Le benzène est utilisé comme solvant commun. En effet, le pouvoir rotatoire de la camphoquinone y est sensiblement indépendant de la concentration (fig. 18). La courbe donnant les pouvoirs rotatoires des solutions camphoquinone-benzène-éthanol se trouve au-dessous de celle représentant les pouvoirs rotatoires du système camphoquinone-benzène. Il n'y a pas mutarotation. L'écart maximum entre les deux courbes a lieu pour un titre molaire 0,18 en camphoquinone.

**MÉTHODE CRYSCOPIQUE.** — Le même solvant est utilisé. On emploie un tube en pyrex de 1,6 cm de diamètre qui contient la solution à étudier, et un thermomètre au 1/100<sup>e</sup> de degré. Un agitateur hélicoïdal en alliage inoxydable entoure complètement le réservoir. Après refroidissement de ce tube au-dessous du point de fusion de la solution, on le porte dans un tube de 3 cm de diamètre contenu lui-même dans un tube de 5 cm de diamètre. Ces deux gaines d'air assurent un réchauffement convenable et régulier. L'agitation manuelle doit être uniforme. La température est notée toutes les 30 secondes. On observe par cette méthode des cassures très nettes. L'erreur est de l'ordre du 1/200<sup>e</sup> de degré.

*Discussion.* — S'il y avait formation d'un complexe entre la camphoquinone et l'éthanol, la courbe représentant la variation de l'abaissement cryoscopique avec le titre en camphoquinone devrait se trouver au-dessus de la droite théorique. Elle se trouve en fait au-dessous de celle-ci (fig. 7). Pour expliquer cette anomalie, il est possible d'avancer plusieurs hypothèses, dont les plus probables sont la dissociation de l'alcool lors de l'introduction d'une molécule polaire comme la camphoquinone et l'isomérisation de la camphoquinone en une autre molécule provoquant un abaissement cryoscopique plus important.

**Tautomérisation.** — Bien que l'existence d'un équilibre entre les deux formes de cette dicétone rende toute détermination thermique inexacte, il est possible de se rendre compte de la présence, auprès de la camphoquinone et de l'éthanol, d'un autre constituant.

Considérons le diagramme (fig. 8c) représentant le cas simple d'une insolubilité totale à l'état solide. Soit un mélange S, liquide.

<sup>(15)</sup> G. URBAIN et P. JOB, *Soc. Chim. Physique*, 11 juin 1913.

<sup>(16)</sup> G. URBAIN et E. CORNEC, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 25, 215.

<sup>(17)</sup> P. JOB, *C. R.*, 1925, 180, 928; *Ann. Chim.*, 1928, 9, 113.



Le refroidissement provoque, en O, la cristallisation du corps A pur. Le point figuratif suit la nappe du liquidus jusqu'en P, de telle façon que la proportion de C et B reste constante. En P, il y a apparition de cristaux de B. Le système devient alors monovariant et suit la courbe  $E_3E$ , point eutectique où la cristallisation se termine par un dépôt simultané de A, B et C. La courbe d'analyse thermique présente alors une cassure à  $T_0$ , une autre à  $T_P$ , puis un palier à  $T_E$ .

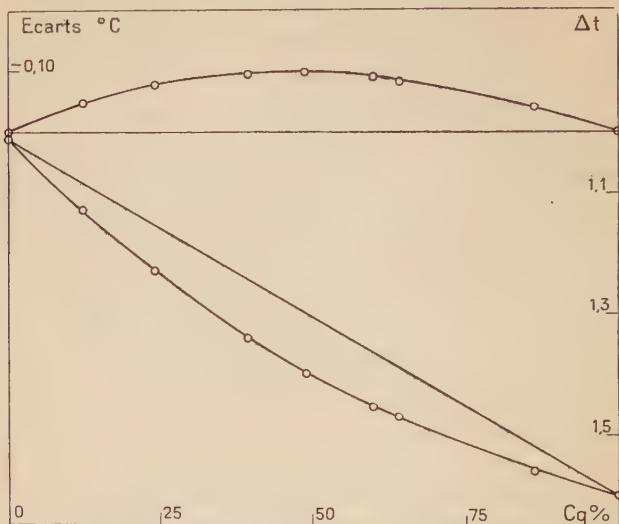


Fig. 7. — Méthode des variations continues (cryoscopie).

La solubilité de la camphoquinone dans l'éthanol étant très faible à la température ordinaire, il était nécessaire, pour augmenter le champ des concentrations, d'opérer à température plus élevée.

Le schéma de l'appareillage utilisé est donné dans la figure 8a. Le moteur M entraîne, à une vitesse convenable, le tube de mesure T équilibré par un contrepoids P. La tige motrice est maintenue à son extrémité dans un tube solidaire du bac chauffant, et coulisse à frottement doux dans un tube maintenu par trois colliers rigides. Le moteur entraîne également une poulie A en bois de diamètre important. Une couronne de laiton incomplète fixée sur celle-ci, et un balai B assurent un freinage périodique du système moteur. En effet, lorsque le balai est en contact avec la couronne, le moteur tourne. Lorsque B vient en contact avec le bois, le moteur s'arrête mais

l'énergie cinétique du système est suffisante pour que la vitesse de rotation de l'ensemble ne s'annule pas avant que le contact soit repris. Ce montage permet une bonne agitation des cristaux dans le tube T.

On opère de la manière suivante :

Les constituants, camphoquinone et éthanol, sont introduits dans le tube par une tubulure latérale qui est ensuite scellée. Après la mise en place à l'extrémité de la tige motrice, on remplit la gaine

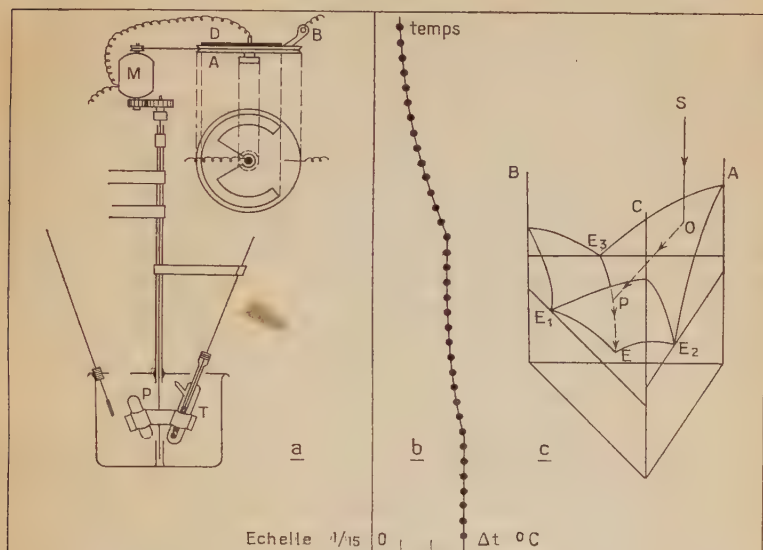


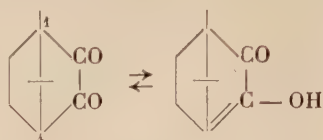
Fig. 8.

thermométrique avec du mercure et adapte le thermomètre. Le bac chauffant est rempli d'huile de vaseline dont la température s'élève régulièrement de  $1^{\circ}$  par minute ; la commande du moteur se fait au moyen d'un interrupteur et on lit, toutes les 30 secondes, les températures du bain et du système étudié. On peut alors tracer  $\Delta t$  en fonction du temps.

Ce montage a donné entière satisfaction, les irrégularités entre la chauffe du bain et du tube, ou leur refroidissement, étant nettement apparentes comme le révèle la figure 8b. Celle-ci montre qu'entre liquidus et solidus on observe deux cassures dans la courbe d'échauffement. Il y a donc un troisième constituant dans le mélange binaire préparé. Comme le système est équilibré, l'ordonnée des points singuliers est variable ; on ne peut tracer de courbe d'analyse thermique.



Une énoélisation peut avoir lieu par migration de l'atome d'hydrogène en position 4, suivant :



Le pouvoir rotatoire de la camphoquinone est dû à l'asymétrie du carbone en position 1. On a montré, dans le cas du camphre, que l'atome de carbone en position 4, bien qu'asymétrique, n'intervenait pas dans l'activité optique de la molécule.

Un composé de ce type doit présenter certaines propriétés qu'il est intéressant de comparer avec celles de la forme dicétonique.

Les solutions d'énol doivent être incolores, l'énol lui-même devant se présenter en cristaux blancs. Il y a en effet disparition du groupement chromophore  $\text{—CO—CO—}$  correspondant à une absorption dans la région violette du spectre visible. Il doit par contre présenter une ou plusieurs bandes d'absorption dans l'ultraviolet, comme le font les molécules dérivant du camphre. La dispersion anormale observée chez la camphoquinone pour les radiations  $5\,893\text{ \AA}$  et  $5\,460\text{ \AA}$ , due à la proximité de la bande d'absorption, doit disparaître. La dispersion se rapprochera d'autant plus de la valeur théorique donnée par la loi de Biot, soit 1,16, que les longueurs d'onde utilisées sont plus éloignées de celle relative à la bande d'absorption. Dans le cas du camphre et de ses dérivés incolores, les valeurs sont comprises entre 1,20 et 1,30.

Le point commun à toutes les droites du diagramme de Darrois permet de déterminer les pouvoirs rotatoires limites du composé formé, en prenant les valeurs 1,20 et 1,30.

$$\text{Pour } \lambda = 5\,893\text{ \AA} : +60^\circ < \rho < +110^\circ.$$

$$\text{Pour } \lambda = 5\,460\text{ \AA} : +72^\circ < \rho < +143^\circ.$$

#### Spectroscopie des mélanges binaires camphoquinone-éthanol. —

**Spectroscopie visible.** — Il existe quelques travaux relatifs aux spectres d'absorption de la camphoquinone en solution <sup>(8)</sup> <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup> <sup>(20)</sup>.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Beckmann D. U. gradué entre  $2\,000\text{ \AA}$  et  $10\,000\text{ \AA}$ .

La loi de Beer s'applique en tout point aux spectres de quatre solutions titrant de 3,53 à  $24,03 \cdot 10^{-4}$  molaire, déterminés après 20 minutes

<sup>(18)</sup> J. PURVIS, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2515.

<sup>(19)</sup> T. M. LOWRY et H. S. FRENCH, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 125.

<sup>(20)</sup> T. M. LOWRY et D. M. SIMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 1156.

ou après 24 heures à 20° C. Ceci permet d'affirmer que le pourcentage de camphoquinone transformée est indépendant de la concentration de la solution.

L'absorption à l'origine de la mutarotation est supérieure à celle observée pour la même solution à l'équilibre. L'absorption du corps formé est donc inférieure à celle de la camphoquinone dans cette région. Si l'on suppose que cette molécule est transparente, il est possible de calculer la quantité de camphoquinone transformée (fig. 11). Elle est de 17 p. 100 entre le début et la fin de la mutarotation.

**Spectroscopie ultraviolette.** — Si l'accord est réalisé entre mes mesures et celles des auteurs cités, dans le visible, il n'en est plus de même dans l'ultraviolet.

L'allure générale du spectre obtenu pour les solutions alcooliques est la même que celle décrite par T. M. Lowry et H. S. French<sup>(13)</sup>. Cependant ces auteurs ne signalent pas les bandes de faible amplitude observées (fig. 12).

Les spectres des solutions alcooliques, dès la mise en solution et à l'équilibre, sont semblables. On retrouve en effet les mêmes petites bandes situées aux mêmes longueurs d'onde, mais on note, pour les solutions à l'équilibre, une diminution d'absorption entre 2 660 Å et 2 900 Å, et une augmentation entre 2 900 Å et 3 500 Å.

C'est entre 3 100 Å et 3 200 Å que l'écart entre les deux spectres est le plus grand. Il est probable que l'absorption due au composé formé se trouve dans cette région. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la loi de Beer ne s'applique pas en général aux spectres obtenus dans l'ultraviolet. Jusqu'à un titre molaire  $15 \cdot 10^{-4}$ , la loi de proportionnalité est respectée en tout point. Au-dessus, les écarts deviennent de plus en plus importants. Ils sont positifs au-dessous de 3 100 Å, négatifs au-dessus de 3 200 Å. Seule la région 3 100 Å-3 200 Å vérifie la loi de Beer jusqu'à  $32 \cdot 10^{-4}$  au moins.

**Spectroscopie infrarouge.** — Il ne semble pas que la littérature comporte de détermination des spectres infrarouges du camphre et de la camphoquinone. Les spectres infra-rouges de ces deux substances, dissoutes dans l'huile de vaseline, ont donc été déterminés entre 1 et 12 microns (fig. 20 et 21).

L'appareil employé est un spectrographe enregistreur Grubb and Parsons à simple faisceau.

Il est intéressant de signaler que l'introduction d'un —CO— en  $\alpha$  du groupement carbonyle propre au camphre ne provoque pas de déplacement sensible de cette bande. Le coefficient moléculaire d'absorption de celle-ci est le même pour le camphre et la campho-

quinone. Une telle anomalie n'a pas été relevée dans la littérature. Cette constatation imprévue s'est imposée à nouveau dans la comparaison de deux solutions équimoléculaires de méthyl-éthyl-cétone et de diacétyle dans l'huile de vaseline. S'il y a un très léger déplacement de la bande CO ( $0,02 \mu$ ), on ne note, par contre, aucune différence d'amplitude. L'apparition d'un deuxième groupement carbonyle dans les deux molécules de camphre et de méthyl-éthyl cétone donne donc en spectroscopie infra-rouge des résultats comparables.

Il serait souhaitable que de telles observations soient reprises systématiquement en vue de leur interprétation.

Les spectres du camphre et de la camphoquinone présentent peu d'analogie en dehors de la bande CO —. Mises à part les liaisons C—H et C—C de C—CH<sub>3</sub> les atomes possèdent peu de liberté de vibration. La faible amplitude des bandes observées trouve probablement sa cause dans ce manque de liberté.

Il n'a pas été possible de se servir des spectres infrarouges pour suivre la mutarotation des solutions alcooliques. En effet, les bandes caractéristiques de C=O, de C—OH et de C=C auraient dû servir de base à une telle détermination. On a remarqué que la bande C=O ne subissait aucune modification aussi bien de fréquence que d'amplitude. En ce qui concerne la bande C—OH qui apparaîtrait dans une forme éolique, elle serait masquée par l'absorption sélective propre à l'éthanol solvant, d'autant plus que la concentration est petite.

## CHAPITRE II

### Essais de déplacement de l'équilibre vers la forme non cétonique.

Les résultats obtenus jusqu'ici n'ont jamais contredit l'hypothèse d'énolisation, mais aucune preuve formelle n'est venue la confirmer. Un déplacement de l'équilibre vers la forme tautomère donnerait de précieuses indications sur la nature du phénomène.

C'est en général dans les milieux alcalins que les cétones s'énolisent le plus facilement<sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup> <sup>(12)</sup>.

Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse concentrée de soude à une solution alcoolique de camphoquinone, celle-ci se décolore. La solution devient pratiquement incolore si l'on ajoute une grande quantité

---

<sup>(21)</sup> G. RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], 35, 762.

<sup>(22)</sup> J. DECOMBE, *Ann. Chim.*, 1932 [10], 18, 81.



de cette base. Par chauffage, la coloration réapparaît ; elle disparaît à nouveau au cours du refroidissement. Si la solution alcoolique de camphoquinone est saturée, la décoloration est suivie d'une précipitation abondante de cristaux blancs. Ces cristaux peuvent être isolés après filtration sur un creuset en verre fritté et lavage avec de la soude aqueuse à 15 p. 100 afin d'éliminer complètement l'alcool. Ils se recolorent immédiatement en jaune sous l'action de l'eau et lentement sous l'effet du gaz carbonique. Dans tous les solvants leur solution est jaune, sauf si une base forte est présente à une teneur supérieure à 15 p. 100. On essore donc sous vide, à l'abri de  $\text{CO}_2$ , puis termine le séchage dans un dessiccateur. Il n'est pas possible de dessécher complètement le produit. Au-dessous d'une teneur en eau de 5 p. 100, les cristaux jaunissent.

Le précipité peut être formé d'énolate de sodium ou d'une forme tautomère ayant adsorbé de la soude ou du carbonate. Dans une fiole jaugée de 15  $\text{cm}^3$  on introduit 5  $\text{cm}^3$  de soude aqueuse 5N, puis une solution chaude de concentration connue en camphoquinone (environ 1 g) dans l'éthanol à 95°. On obtient un précipité blanc abondant. Après refroidissement, on amène au trait avec de l'alcool et agite énergiquement. On filtre et fait un dosage de soude sur 5  $\text{cm}^3$  du filtrat. Après correction de volume nécessitée par la présence du précipité, il est possible de calculer la quantité de soude qui a disparu. Elle correspond sensiblement à l'énolate de sodium.

La camphoquinone qu'on peut régénérer par hydrolyse des cristaux blancs fond à 199°5 et est douée du même pouvoir rotatoire que la camphoquinone initiale. Le corps récupéré n'est donc pas racémisé.

Il restait à vérifier que le composé obtenu par addition de soude est le même que celui dont on a vérifié l'existence dans l'éthanol.

**Méthode polarimétrique.** — La méthode déjà décrite a été utilisée pour les solutions quaternaires camphoquinone-éthanol-eau-soude.

A 0,384 g de camphoquinone, on ajoute des quantités croissantes de lessive de soude à 17,5 p. 100 et complète à 15  $\text{cm}^3$  avec de l'éthanol anhydre.

La solution se décolore en même temps que diminue la valeur absolue de la rotation, puis les valeurs négatives s'annulent pour devenir positives (fig. 9).

Le diagramme de Darmois, obtenu à l'aide de ces valeurs (fig. 10), se présente comme un nouveau faisceau de droites dont le point commun est identique à celui obtenu pour les solutions alcooliques anhydres ou aqueuses (4 500 Å, + 35°). On peut donc conclure à la présence d'un seul produit de réaction optiquement actif, dont il est possible de connaître approximativement le pouvoir rotatoire.

L'addition de soude à une solution alcoolique de camphoquinone conduirait à l'énolate de sodium qui, en présence d'eau, est dissocié.

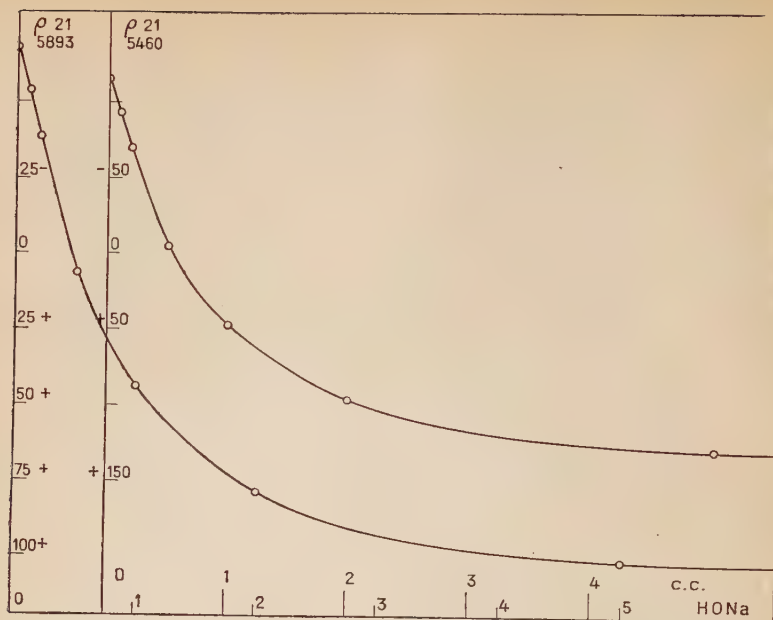


Fig. 9. — Etude polarimétrique des solutions sodiques de camphoquinone.

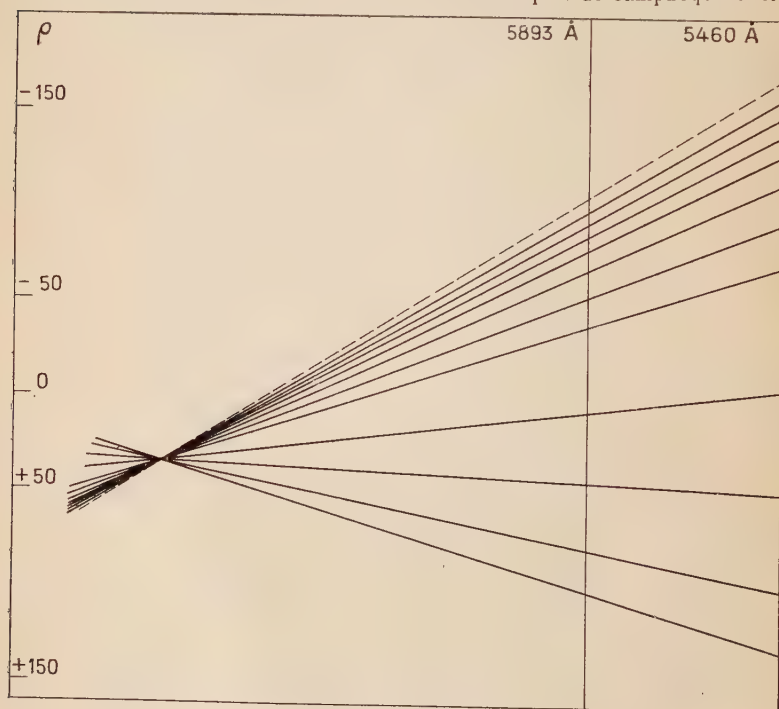


Fig. 10. — Diagramme de Darboux.

La comparaison entre les diagrammes de Darmais obtenus en l'absence ou en la présence de soude semble prouver que l'anion et l'énol ont des pouvoirs rotatoires identiques. Il est, en effet, difficile d'admettre la présence de l'ion en solution alcoolique anhydre.

Le pouvoir rotatoire de l'énol serait :

$$\rho_{5893}^{21} \simeq +105^{\circ} \qquad \rho_{5460}^{21} \simeq +137^{\circ}.$$

Connaissant ces valeurs, il est possible de calculer la quantité de camphoquinone transformée en solution alcoolique anhydre à l'équilibre. Le calcul indique 17 p. 100.

La même détermination faite par spectroscopie correspondait également à 17 p. 100 pour une solution 100 fois plus diluée, ce qui est une confirmation de l'hypothèse d'une réaction monomoléculaire du premier ordre.

**Méthodes spectroscopiques. — Spectres visibles.** — Les solutions examinées contiennent 0,0265 mole/litre de camphoquinone. Le sol-

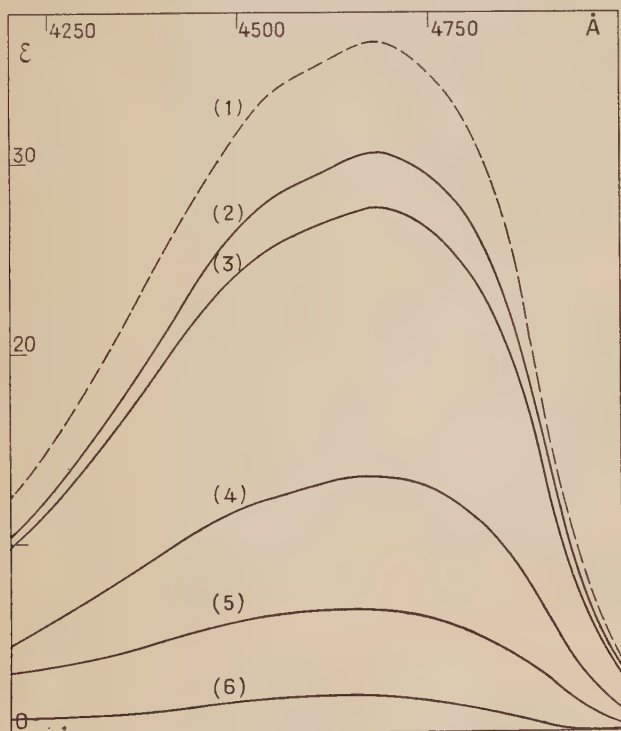


Fig. 11. — Spectroscopie visible.

- 1) Début de mutarotation.
- 2) Solution à l'équilibre.
- 3) (4) (5) (6) solutions à pH croissants.



vant est préparé à l'aide d'alcool pur et de soude à 30 p. 100, la concentration de cette dernière variant dans la solution finale entre 0,02 et 0,7  $\text{cm}^3/5 \text{ cm}^3$ .

La densité optique de la solution varie en sens inverse de la concentration en soude. Lorsque celle-ci devient très importante, la densité optique ne varie plus (fig. 11).

**Spectres ultraviolets.** — Une bande apparaît dans la région 3 100 Å-3 200 Å d'autant plus importante que le pH augmente. A partir d'une alcalinité donnée, forte, l'absorption reste constante (fig. 12).

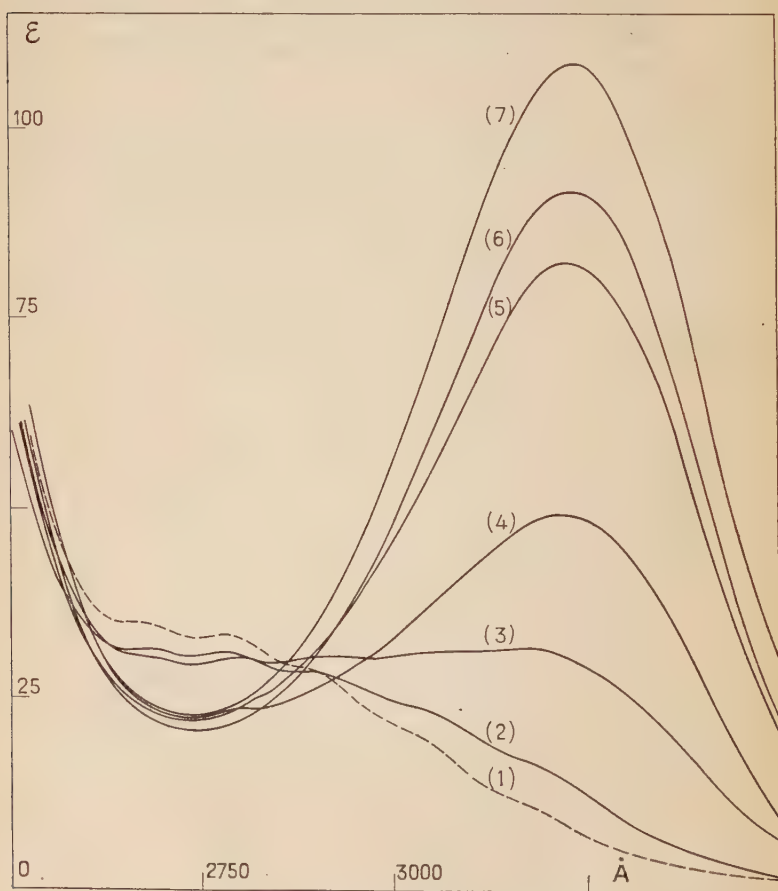


Fig. 12. — Spectroscopie ultra-violette.

- 1) Début de mutarotation.
- 2) Solution à l'équilibre.
- 3) (4) (5) (6) (7) solutions à pH croissants.

Il est possible de déterminer le spectre de la forme tautomère pure si l'on utilise des solutions de camphoquinone dans l'eau, additionnées d'une quantité suffisante de soude. La solubilité de la camphoquinone dans l'eau à 20° C est de l'ordre de quelques millimoles au litre. Les solutions obtenues sont jaune franc. Dans la soude normale elles sont incolores et ne présentent aucune absorption entre 4 000 Å et 5 000 Å.

Dans l'ultraviolet, elles offrent le même spectre que les solutions alcooliques fortement sodiques. Le maximum d'absorption est situé à 3 240 Å.

La loi de Beer s'applique à de telles solutions, au maximum d'absorption.

**Spectres infrarouges.** — Dans les domaines visible et ultraviolet, les solvants employés ne possèdent pas d'absorption spécifique. Il est donc possible de travailler avec des solutions très diluées.

Dans l'infrarouge, au contraire, l'éthanol possède des bandes importantes, et la soude introduite nécessite l'emploi de fentes très larges. Plusieurs essais se sont révélés infructueux.

On a pu, par contre, étudier le spectre de poudre de l'énolate de sodium, la seule impureté étant de la soude partiellement carbonatée et un peu d'eau, dont on a tenu compte par l'établissement d'un spectre de référence. L'enregistrement présente une forme spéciale de cuvette, car la transparence dépend de la dimension des cristaux. Elle est bonne dans la région où la longueur d'onde est voisine de la grosseur des particules solides, rapidement décroissante de part et d'autre (fig. 20).

Le spectre est difficile à interpréter, sauf dans la région 5-6  $\mu$ . La bande CO est légèrement décalée, à 5,75  $\mu$  (5,73 pour le camphre et la camphoquinone dans l'huile de vaseline). Son coefficient molaire d'absorption n'a presque pas varié,

Il existe une nouvelle bande intense à 4,35  $\mu$  qui serait peut-être imputable au groupement — OH.

**Spectres de rayons X.** — La comparaison des spectres de poudre relatifs aux composés suivants :

1. NaOH pure en pastille, pulvérisée.
2. NaOH dissoute dans l'alcool à 50 p. 100 et récupérée après évaporation de cette solution.
3.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .
4.  $\text{CO}_3\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ .
5. Camphoquinone cristallisée dans l'alcool.
6. Camphoquinone cristallisée dans le benzène.
7. Camphoquinone sublimée.
8. Substance précipitée par addition de lessive de soude à une solution alcoolique de camphoquinone.

montre que :

1) Les spectres de la camphoquinone, cristallisée dans le benzène, l'alcool, ou sublimée, sont identiques.

2) On ne retrouve, dans ce que l'on croit être l'énolate de sodium, aucune bande appartenant au spectre de la soude. Il est donc impossible qu'elle puisse exister dans le mélange à une teneur supérieure à 12 p. 100 (quantité calculée d'après le dosage chimique).

La substance cristallisée dans la soude alcoolique est donc bien de l'énolate de sodium.

3) Le spectre de cet énolate, environ cinquante bandes jusqu'à  $2\theta = 50^\circ$  (domaine d'utilisation de l'appareillage), présente une dizaine de bandes identiques à celles relevées sur le spectre de la camphoquinone, ainsi que des bandes qu'on peut retrouver dans les spectres du carbonate de soude anhydre ou hydraté. Ces dernières sont fort atténuées, indiquant la présence de ces composés à une faible teneur (environ 5-10 p. 100). Il est nécessaire de les éliminer si l'on veut représenter le spectre de rayons X de l'énolate de sodium pur.

Lorsqu'il existe des bandes communes au spectre du carbonate et à celui de l'énolate, il est facile d'en faire la distinction :

Une bande d'amplitude faible relevée sur le spectre de l'énolate ne peut être qu'une bande forte du spectre du carbonate réduite sensiblement dans un rapport de 100 à 10, teneur maximum de ce composé. Dans le cas contraire, la bande appartient au spectre de l'énolate.

SPECTRE DE RAYONS X DE L'ÉNOLATE DE SODIUM. — L'intensité des raies est indiquée de la manière suivante :

FF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : assez faible ; ff : faible.

Les chiffres expriment la valeur de l'angle  $2\theta$  :

5,5 m	6,1 FF	11,0 ff	12,1 m	13,7 f	14,9 f
15,5 f	15,5 f	16,1 f	17,3 ff	17,7 ff	18,1 m
20,1 ff	20,6 ff	21,4 f	22,1 f	22,7 ff	24,1 F
24,7 ff	25,4 ff	27,5 ff	28,9 f	30,3 (?)	31,3 f
32,5 (?)	33,3 ff	34,0 f	34,7 F	36,6 f	38,5 ff
39,5 ff	40,7 m	42,1 ff	43,0 m	48,5 ff	49,4 ff
50,5 ff	51,3 ff	53,5 f			

### CHAPITRE III

#### Mutarotation observée pour d'autres alcools.

Les mesures polarimétriques ont été étendues à d'autres alcools afin de comparer les résultats à ceux déjà acquis. Des solutions de concentrations analogues (0,800 g/15 cm<sup>3</sup>) ont été préparées dans le méthanol, l'éthanol, le propanol normal et l'alcool benzylique (fig. 13).



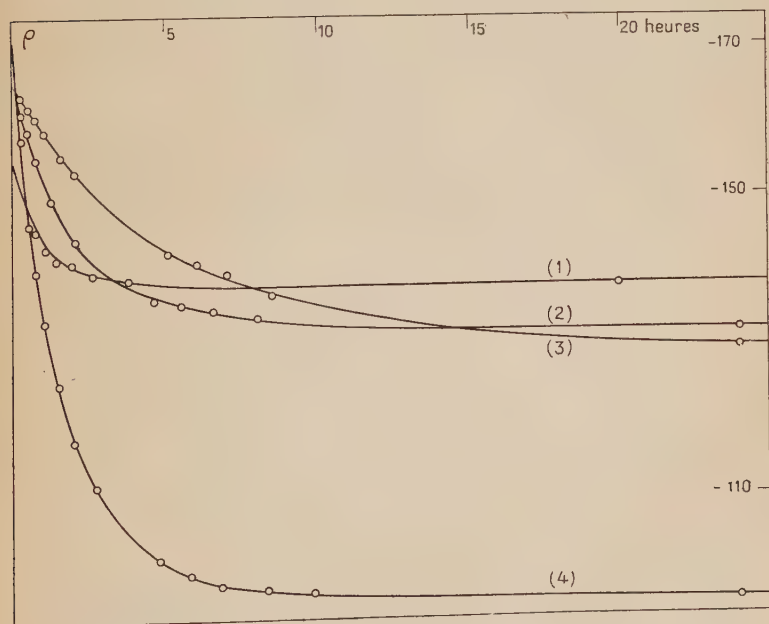
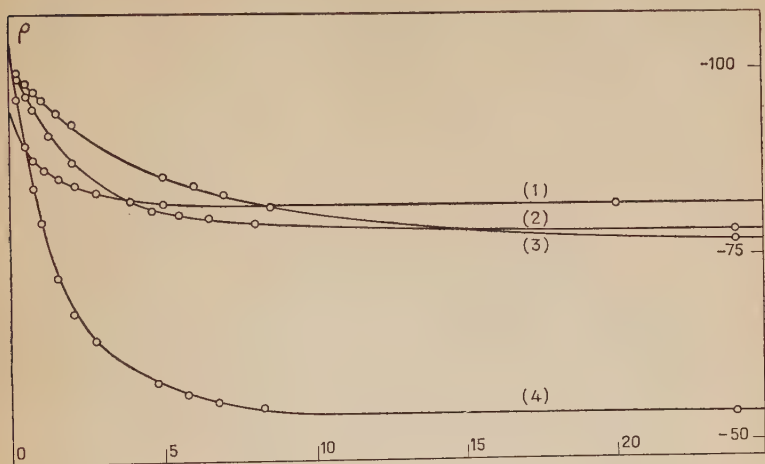


Fig. 13. — Mutarotation de diverses solutions alcooliques à 30° C.

- |                       |              |
|-----------------------|--------------|
| 1) Alcool benzylique. | 3) Propanol. |
| 2) Ethanol.           | 4) Méthanol. |

Le diagramme de Darmois est identique pour chacun des alcools employés (fig. 14).

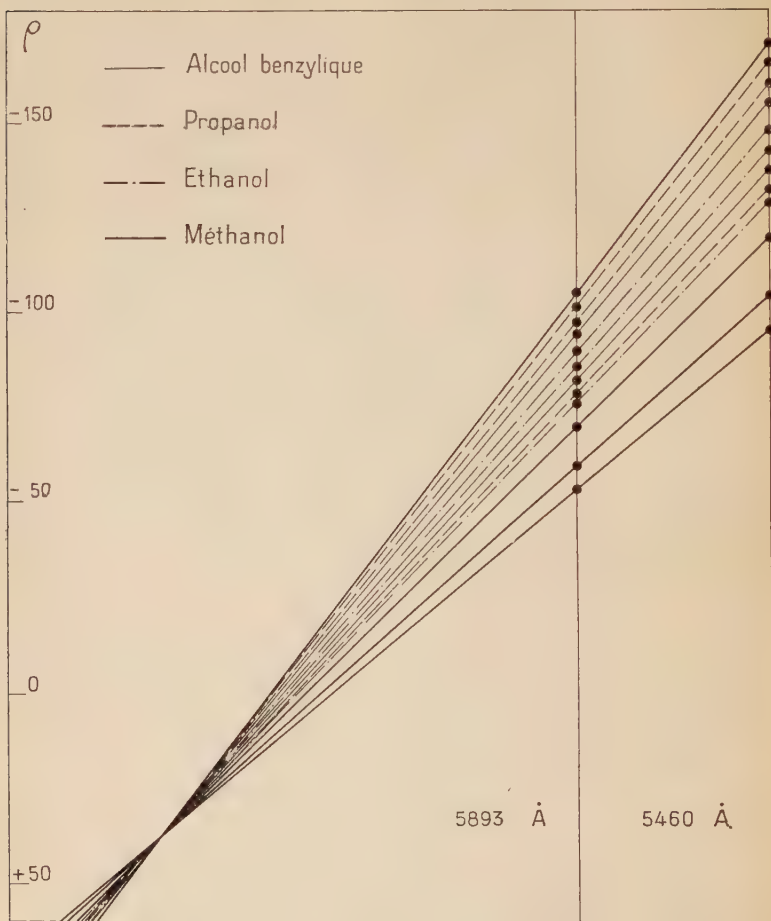


Fig. 14. — Diagramme de Darmois.

Aucun doute ne peut donc subsister sur la tautomérisation de la camphoquinone. Il ne peut être question d'une action du solvant sur la dicétone puisque le produit obtenu présente le même pouvoir rotatoire dans plusieurs alcools. Seule la dicétone se transforme par réarrangement électronique, l'équilibre de la tautomérie dépendant de la nature du solvant et du pH.

Admettant la formation d'un même produit dans les quatre solutions alcooliques, il est possible de calculer dans tous les cas la quantité de camphoquinone transformée, à l'équilibre.

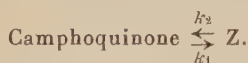
Toutes les courbes déterminées (fig. 13) correspondent à des réactions du premier ordre et vérifient la relation :

$$(k_1 + k_2) = K = \frac{2,303}{t} \log_{10} \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_x - \rho_e}$$

avec :

$\rho_0$  pouvoir rotatoire initial,  
 $\rho_x$  pouvoir rotatoire au temps  $t$ ,  
 $\rho_e$  pouvoir rotatoire à l'équilibre.

Le calcul des constantes  $k_1$  et  $k_2$  est établi en prenant pour pouvoir rotatoire de la forme tautomère la valeur  $+102^\circ$  (déduite du diagramme de Darmois appliqué aux solutions sodiques) :



Solvant	K	$k_1$	$k_2$
Méthanol. . . . .	$14,2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$10,7 \cdot 10^{-5}$
Ethanol . . . . .	$11,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$
Propanol. . . . .	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$0,64 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$
Alcool benzylique. .	$19,2 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$18,0 \cdot 10^{-5}$

## CHAPITRE IV

### Solutions de camphoquinone dans divers solvants organiques.

Ces solvants peuvent être divisés en deux classes, suivant qu'ils possèdent ou non des groupements fonctionnels — OH.

Solvants possédant un groupement OH. — *Acide acétique.* — On n'a noté aucune mutarotation des solutions acétiques de camphoquinone. L'introduction de traces d'eau ne cause aucune transformation.

Pour une concentration de  $1,000 \text{ g/15 cm}^3$  de solution :

$$\rho_{5,893}^{30} = -98,25$$

$$\rho_{5,460}^{30} = -160,5.$$



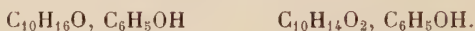
**M-crésol.** — Le phénol n'a pas été employé à cause de son point de fusion élevé.

Pour une concentration de 0,8672 g de camphoquinone/15 cm<sup>3</sup> :

$$\rho_{5293}^{20} = -91058 \quad \rho_{5460}^{20} = -148040.$$

Il est remarquable que ces valeurs, portées sur le diagramme de Darmois établi pour les solutions dans l'éthanol, correspondent à une droite passant par le point commun du faisceau. Un calcul simple permet de trouver qu'il existerait 4 p. 100 de forme tautomère dans le mélange considéré. L'équilibre peut être instantané en raison du caractère légèrement acide de la fonction phénolique.

Le camphre forme avec le phénol et les crésols des complexes décelables par l'analyse thermique (23). Il était possible qu'un phénomène analogue ait lieu dans les solutions de camphoquinone. La méthode des variations continues, appliquée à la cryoscopie dans le benzène, montre la formation des composés :



Il semblerait donc que le faible pouvoir rotatoire des mélanges camphoquinone-*m*-crésol soit dû, au moins pour une part, à la formation d'un complexe. On retrouve d'ailleurs le même phénomène pour les solutions de camphre dans le phénol, pour lesquelles le pouvoir rotatoire décroît de façon considérable (24). Néanmoins, la possibilité d'une tautomérisation n'est pas exclue.

**Solvants ne possédant pas de fonction OH. — Solvants neutres.** — OXYDE D'ÉTHYLE. — Les courbes représentant la variation de la valeur absolue du pouvoir rotatoire avec la concentration présentent un maximum puis un minimum. La variation du pouvoir rotatoire avec la température est sensible dans le domaine des grandes dilutions (fig. 15). Il n'y a pas de mutarotation.

Il est difficile de tracer un diagramme de Darmois pour un tel système, les limites de variation du pouvoir rotatoire étant très voisines.

Les anomalies que présentent les solutions éthérées de camphoquinone n'avaient pas été remarquées lors de l'étude polarimétrique des solutions de camphre dans le même solvant (25). Le désir de comparaison m'a amené à reprendre les mesures en multipliant leur nombre spécialement dans le domaine de concentration où la camphoquinone présentait des anomalies.

Deux séries de solutions ont été étudiées. La première fut préparée

(23) A. W. FRANCIS, *J. Ann. Pharm. Ass.*, 1941 [9], 30, 229.

(24) J. C. PARIAUD, *Ann. Chim.*, 1951, 6, 898.

(25) E. DARMOIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1911, 22, 540.

avec du camphre à 99,9 p. 100, séché pendant trois semaines sur  $P_2O_5$ , la seconde avec le même camphre, la durée de dessiccation étant portée à six mois.

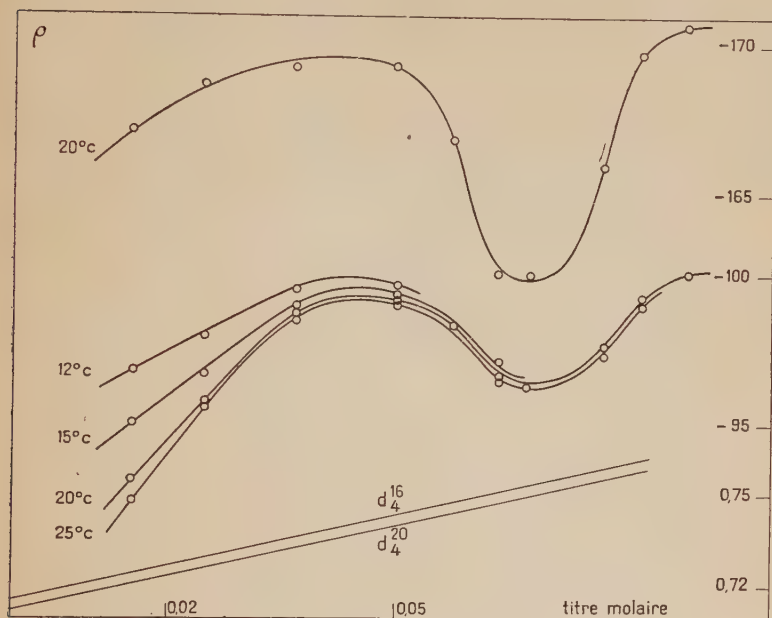


Fig. 15. — Système camphoquinone oxyde d'éthyle.

Les échantillons d'éther ont été rectifiés séparément. Les courbes représentant la variation du pouvoir rotatoire avec la concentration présentent toutes la même allure. Maxima et minima se situent aux mêmes abscisses (fig. 16). Remarquons que les courbes relatives aux mêmes longueurs d'onde ne sont pas parfaitement superposables. Il est probable que des traces d'eau, dont on sait que l'action est extrêmement sensible dans de tels systèmes<sup>(26)</sup>, existaient dans le premier échantillon de camphre. Cette eau pouvait également provenir de l'éther.

On trouvera sur la figure 16 les quatre points expérimentaux relevés dans l'article de M. E. Darmon<sup>(26)</sup>, qui sont de fait alignés, aux erreurs d'expérience près. Cet auteur utilisait la longueur d'onde 5870 Å. La comparaison entre ses résultats et ceux que j'ai

(26) J. C. PARIAUD et G. CHAPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 510.

obtenus à  $5893 \text{ \AA}$  avec les mêmes concentrations est faite dans le tableau suivant.

Titres molaires	0,0191	0,0342	0,145	0,306
E. Darmon's . . . . .	57°5	57°15	57°05	57°0
Essai 1 . . . . .	53°8	53°4	53°7	53°5
Essai 2 . . . . .	52°9	52°8	53°4	53°1

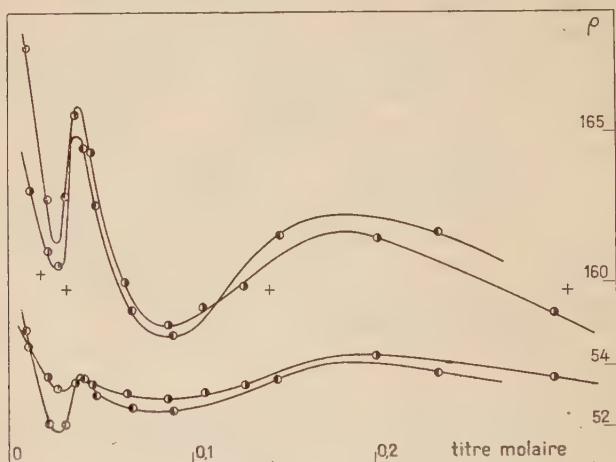


Fig. 16. — Système camphre-oxyde d'éthyle.

Les anomalies enregistrées sur les courbes représentant la variation du pouvoir rotatoire avec le titre molaire montrent que la solubilisation du camphre et de la camphoquinone ne correspond pas à un phénomène simple. Elles pourraient s'expliquer par un phénomène simple de solvation. De plus amples détails sont donnés par ailleurs <sup>(27)</sup>.

**SULFURE DE CARBONE.** — La camphoquinone y est peu soluble. La variation du pouvoir rotatoire est faible et régulière (fig. 17). L'influence de la température est sensible.

Le diagramme de Darmon est constitué par des droites parallèles.

<sup>(27)</sup> J. C. PARIAUD et J. MODIANO, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 18, 456.

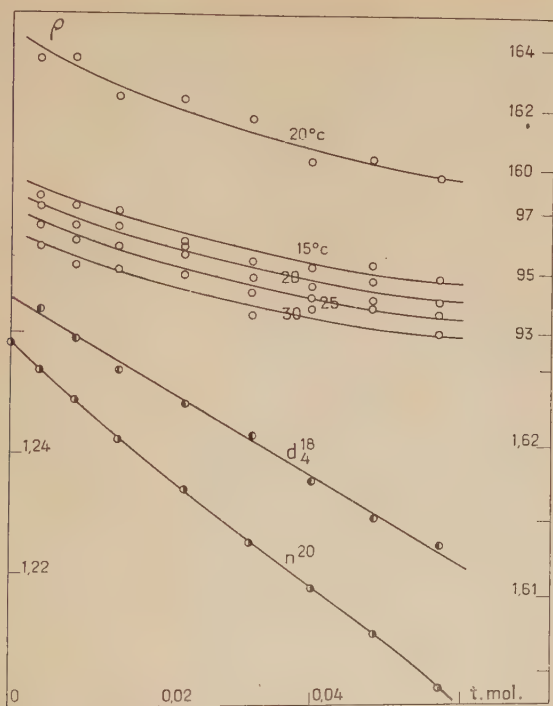


Fig. 17. — Système camphoquinone-sulfure de carbone.

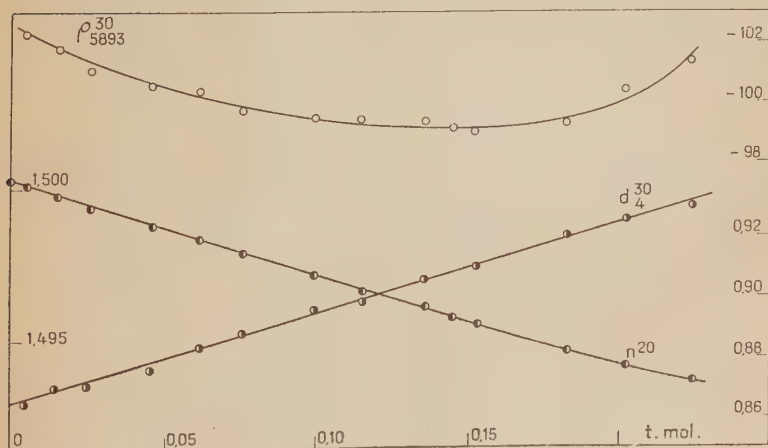


Fig. 18. — Système camphoquinone-benzène.



**BENZÈNE.** — On a déjà signalé que la camphoquinone était notablement soluble dans le benzène. La forte coloration jaune des solutions, qui deviennent très absorbantes lorsqu'on dépasse un titre molaire de 0,05, n'a pas permis d'utiliser la radiation 5460 Å.

Il existe un minimum dont le titre molaire est voisin de 0,15 (fig. 18).

**DIVERS SOLVANTS.** — Je n'ai examiné dans ces solvants que l'existence de la mutarotation et de la tautomérie. La première n'apparaît pas puisque le pouvoir rotatoire est acquis immédiatement. A une concentration donnée, celui-ci est voisin de celui trouvé dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, c'est-à-dire voisin de celui de la camphoquinone elle-même.

Solvant	Concentration en g/15 cm <sup>3</sup>	Pouvoir rotatoire
Acétone . . . . .	0,8680	$\rho_{5893}^{24} = -101^{\circ}9$
Acétate d'éthyle . . . . .	0,6520	$\rho_{5893}^{24} = -104^{\circ}3$
Benzaldéhyde . . . . .	0,4626	$\rho_{5893}^{24} = -100^{\circ}6$
Cyclohexane. . . . .	0,1560	$\rho_{5893}^{30} = -98^{\circ}6$

Le pouvoir rotatoire de la camphoquinone varie donc non seulement avec les solvants, mais avec la concentration des solutions. Le camphre se comporte de manière semblable (voir en particulier <sup>(24)</sup>). La nature de la liaison entre le camphre et ces molécules n'a pas toujours été démontrée, mais on peut supposer que, dans de telles solutions, le camphre est le siège d'attractions qui modifient son activité optique.

**Solvants basiques.** — Les travaux de H. Moureu <sup>(12)</sup> sur l'énolisation des dicétones  $\alpha$  ont montré le rôle prépondérant des bases dans la tautomérie céto-énolique. Il était intéressant d'étudier le comportement de la camphoquinone dans des solvants organiques basiques.

On a choisi des solvants de  $pK$  différents afin de vérifier l'influence de la force de la base sur l'énolisation de cette dicéto.

**PYRIDINE.** — La pyridine n'est pas une base suffisamment forte et ne provoque aucune tautomérie de la molécule de camphoquinone.

Une solution contenant 1,00 g de camphoquinone dans 15 cm<sup>3</sup> de solution présente un pouvoir rotatoire :

$$\rho_{5893}^{30} = 102^{\circ}80.$$

La forte coloration de cette solution n'a pas permis de faire un pointé pour la longueur d'onde 5460 Å.

**PIPÉRIDINE.** — La pipéridine est une base organique forte :  $pK = 11,2$ . Son action émolisante est remarquable. Les solutions de camphoquinone sont jaune pâle. Elles présentent les mêmes propriétés que les solutions sodiques. Il semble normal d'admettre la formation d'un émolate de pipéridine comme on l'a fait pour l'émolate de sodium.

La pipéridine, dont la constante diélectrique est 4, est un solvant peu ionisant. L'émolate de pipéridine formé doit donc être très peu dissocié.

Le diagramme de Darmois établi pour les solutions sodiques indique, si l'on suppose une dispersion de 1,3 entre les longueurs d'onde : 5893 Å et 5460 Å :

$$\rho_{5893} = +165^{\circ} \qquad \rho_{5460} = +215^{\circ}.$$

**MONOBENZYLAMINE.** — Les solutions de camphoquinone dans cette amine aromatique sont, comme dans le cas de la pipéridine, assez peu colorées. La camphoquinone passerait à l'état d'émolate incolore, et la légère teinte observée résulterait d'un équilibre entre les deux formes tautomères.

Le diagramme de Darmois conduit, en supposant une dispersion de 1,3 aux valeurs suivantes relatives à l'émolate de benzylamine pur :

$$\rho_{5893} = +60^{\circ} \qquad \rho_{5460} = +78^{\circ}.$$

**Spectres ultraviolets.** — Les deux spectres ne sont pas semblables (fig. 19).

L'émolate de pipéridine présente une bande d'absorption à 3180 Å. Le spectre rappelle celui de l'émolate de sodium. Le coefficient d'absorption de l'émolate de benzylamine, par contre, croît régulièrement vers l'ultraviolet lointain, la pente de la courbe s'atténue fortement vers 3100 Å pour croître ensuite rapidement.

**Spectres infra-rouges.** — Les spectres des émolates de pipéridine et de benzylamine sont semblables (fig. 21 et 22).

La bande CO n'a pas subi de déplacement sensible (5,75  $\mu$ ) et son coefficient moléculaire d'absorption est toujours égal à 420.

Le groupe de bandes situé entre 3 et 4  $\mu$  semble être dû au groupement  $\text{>NH}$ .

La vibration C—O—R se caractérise par une bande située en général entre 9 et 9,7  $\mu$ . On observe, en effet, une tête de bande à 9,26  $\mu$  pour l'émolate de pipéridine et à 9,18  $\mu$  pour l'émolate de benzylamine.

On peut relever d'autres analogies, en particulier une bande située,

pour les deux spectres, à  $6,75\ \mu$  et un groupe de trois bandes dédoublées, dont les positions sont les suivantes :

Pipéridine. .	(7,18 ; 7,36)	(7,65 ; 7,82)	(8,10 ; 8,32)
Benzylamine. .	(7,09 ; 7,28)	(7,57 ; 7,76)	(8,04 ; 8,25)

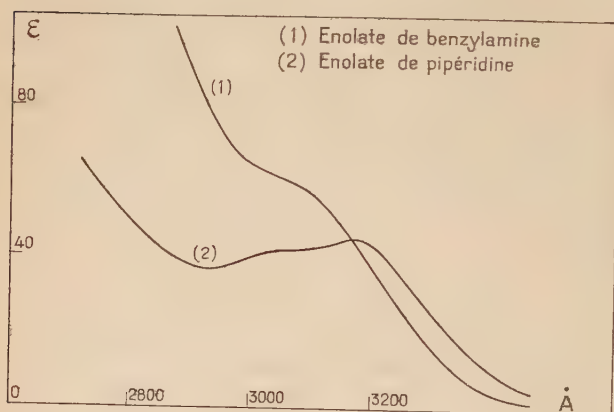


Fig. 19.

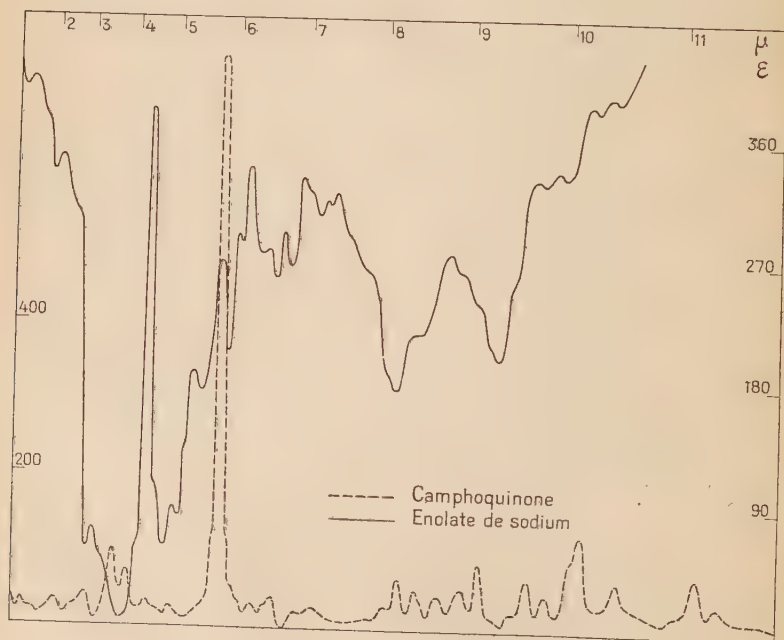
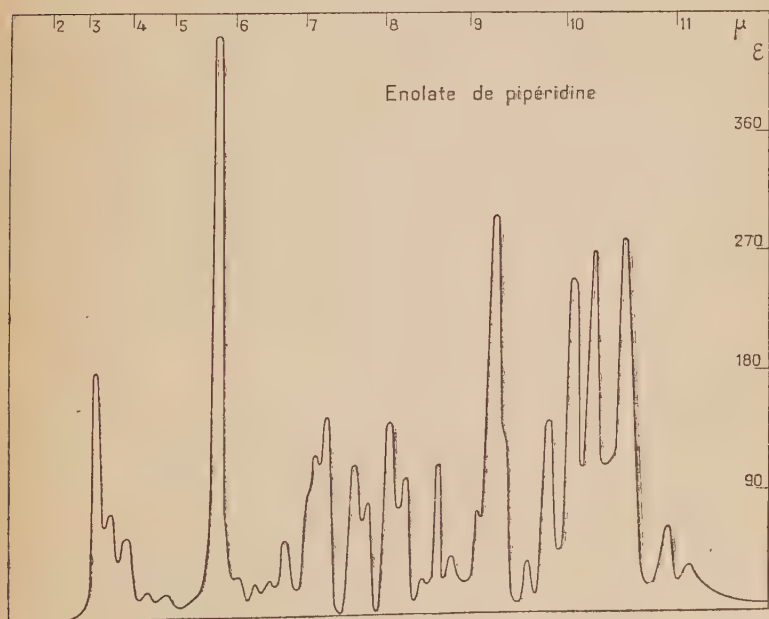
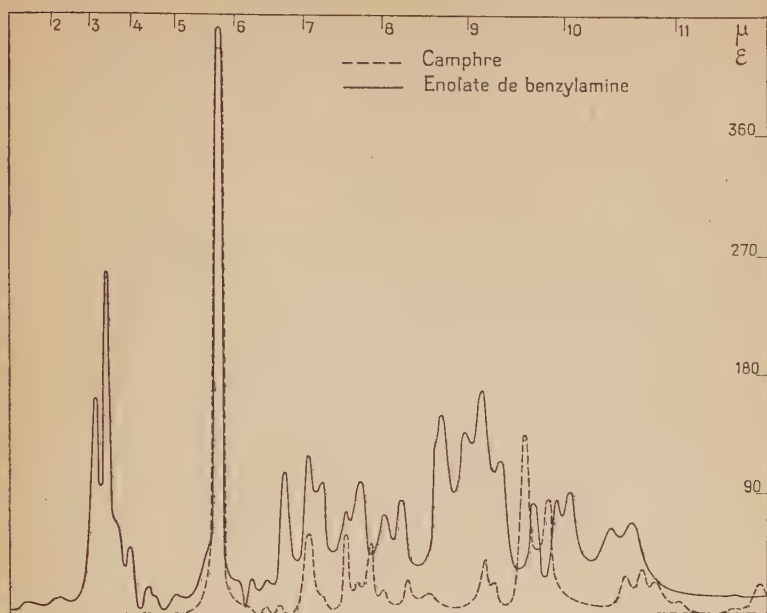


Fig. 20.





## CHAPITRE V

## Réduction de la camphoquinone.

**Hydrogénation catalytique.** — La réduction de la camphoquinone conduit à deux hydroxycamphres isomères, chacun pouvant présenter à son tour une isomérisie *cis* et *trans* <sup>(28)</sup> <sup>(29)</sup> <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup>.

Rupe et ses collaborateurs <sup>(34)</sup> <sup>(35)</sup> ont montré que par hydrogénation catalytique sur nickel en milieu alcoolique, la camphoquinone était toujours transformée sélectivement en hydroxy-3-camphre, puis en glycol. Ces composés sont des mélanges d'isomères *cis* et *trans*. Dans un milieu éolisant, l'hydrogénation de la double liaison devait être préférentielle. L'existence d'un équilibre obligerait le groupement OH à prendre la position 3. J'ai repris ces expériences d'hydrogénation, soit en milieu éolisant, soit en présence d'acétate d'éthyle.

On aboutit au même produit. Cependant, pour le glycol, les proportions d'isomères *cis* et *trans* varient.

L'hydrogénation a ensuite été tentée sur des solutions de camphoquinone en milieu hydroalcoolique sodique. Les résultats sont surprenants. On trouve en effet une quantité d'hydrogène fixé comprise entre 50 et 55 p. 100 de la quantité théorique correspondant à la formation d'un hydroxycamphre. La coloration due à la camphoquinone a complètement disparu. L'extraction du ou des produits formés est assez difficile.

**Réduction polarographique.** — La méthode polarographique a permis de rendre compte de l'éolisation lors de la réduction cathodique. Elle explique l'anomalie rencontrée lors de l'hydrogénation catalytique. Au moment où s'achevait ce travail, j'ai eu connaissance de deux mémoires relatifs à la réduction polarographique de la camphoquinone. Aucun ne correspond à une étude systématique <sup>(36)</sup> <sup>(37)</sup>.

---

<sup>(28)</sup> O. MANASSE, *Berichte*, 1897, 30, 659.

<sup>(29)</sup> O. MANASSE, *Berichte*, 1902, 35, 3811.

<sup>(30)</sup> J. BREDT et AHRENS, *J. für Prakt. Chem.*, 1926, 112, 273.

<sup>(31)</sup> J. BREDT, *J. für Prakt. Chem.*, 1929, 121, 153.

<sup>(32)</sup> MEISTER LUCIUS et BRUNING, *Chem. Zentralblatt*, 1897, 11, 157.

<sup>(33)</sup> J. BREDT et Mme M. BREDT-SAVELSBERG, *Berichte*, 1929, 62, 2214.

<sup>(34)</sup> H. RUPE et F. MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 265 E.

<sup>(35)</sup> H. RUPE et THOMMEN, *Helv. Chim. Acta*, 1947, 933.

<sup>(36)</sup> N. J. LÉONARD, H. A. LAITINEN et E. H. MÖTUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 76, 3300.

<sup>(37)</sup> H. SCHWABE et H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 1952, 56, 952.

Les conditions opératoires sont les suivantes.

	$m^{2/3}t^{1/6} = 2,85 \text{ mg}^{2/3}/\text{sec}^{-1/2}$		
Température.	.	.	$25^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{ C.}$
Tampon . . . . .	KCl M/10 — HCl	pH = 2	
Gélatine . . . . .	0,1 p. 100.		

**Variation du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec la concentration en camphoquinone.** — On peut ainsi obtenir des étalonnages permettant un dosage rapide de la camphoquinone en solution très diluée. On devra respecter scrupuleusement les conditions opératoires (Concentration de l'électrolyte support, température, temps de chute des gouttes, etc.).

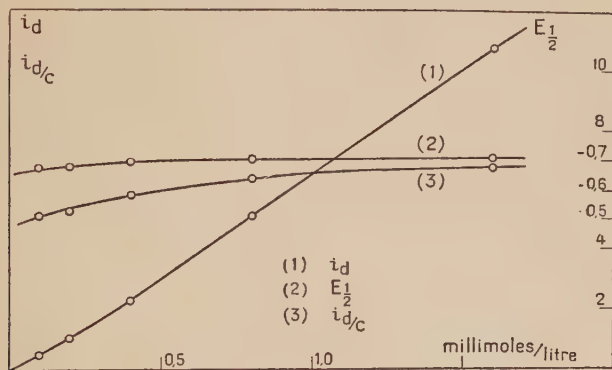


Fig. 23. — Etude polarographique de la camphoquinone (pH 2).

**Variation du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec le pH.** — Il était nécessaire, pour mieux connaître le processus de réduction, de reprendre les mesures précédentes, en gardant une même concentration et en faisant varier le pH.

Si la valeur du courant de diffusion permet le calcul du nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, au moyen de l'équation d'Ilkovic :

$$i_d = 606 \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot n,$$

la pente de la courbe au voisinage de  $E_{1/2}$  permet de vérifier la réversibilité ou, au contraire, l'irréversibilité de la réaction électrochimique. En effet, l'équation :

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{i}{i_d - i}$$

s'applique dans tous les cas. La variation de  $E$  en fonction de  $\log \frac{i}{i_d - i}$  est linéaire ; la pente de la droite fixe le nombre d'électrons mis en jeu.

La réduction polarographique de la camphoquinone était surtout destinée à différencier le comportement des deux formes cétonique et énolique. J'ai trouvé préférable de travailler dans un milieu contenant toujours le même électrolyte support, en l'occurrence KCl. L'acidité ou la basicité de la solution est obtenue grâce à HCl ou KOH, ce qui présentait l'avantage de n'introduire que des ions déjà présents, l'influence du support étant alors réduite au minimum. D'autre part,

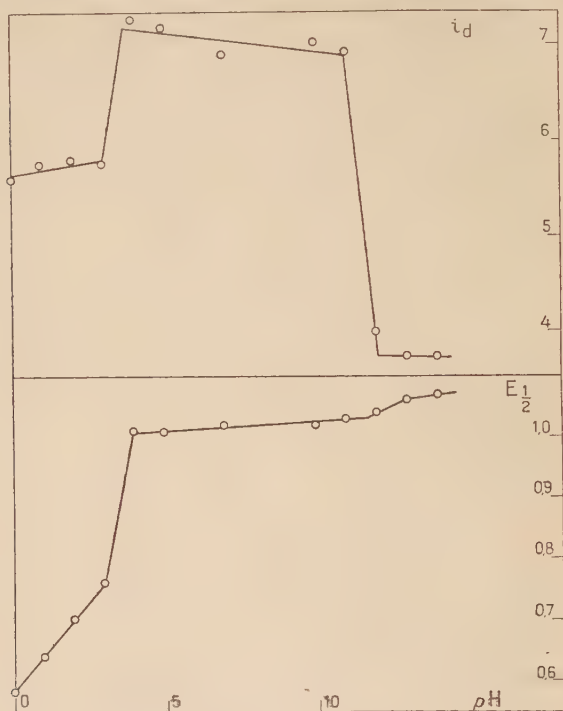


Fig. 24. — Variation de  $i_d$  et de  $E_{1/2}$  avec le pH.

pour les pH compris entre 0 et 2, et également entre 12 et 14, le milieu est assez bien tamponné. On pourra donc juger de la réversibilité des réactions dans ce domaine.

Les solutions étudiées contiennent :

Camphoquinone . . . . .	0,8 millimole/litre
KCl . . . . .	M/10
Gélatine . . . . .	0,1 p. 100
Thymol . . . . .	0,002 p. 100
HCl ou NaOH	

Les valeurs de  $i_d$  forment trois groupes :

1) pH 0 à pH 3,5; 2) pH 3,5 à pH 11,5; 3) pH 11,5 à pH 14.

Il en est de même des potentiels de demi-palier (fig. 24).

L'étude des courbes polarographiques montre que la réduction est nettement irréversible. Le nombre d'électrons qui interviennent dans la réduction peut être calculé d'après l'équation d'Ilkovic, lorsqu'on connaît la constante de diffusion D. Celle-ci, calculée grossièrement d'après la loi de Stokes, est égale à  $6,1 \cdot 10^{-6}$ . On obtient alors :

$$\begin{array}{ll} \text{pH 4 à 11} & 2,00 < n < 2,12 \\ \text{pH} > 12 & n = 1,08. \end{array}$$

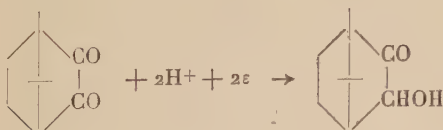
Ces valeurs sont analogues à celles déterminées par Schwabe et Berg<sup>(37)</sup> mais contraires à celles proposées par Léonard, Laitinen et Mottus<sup>(26)</sup>. Nous avons appris depuis que ces auteurs sont revenus sur leur hypothèse.

*Conclusion.* — Les chapitres précédents ont montré que la camphoquinone s'énolise en milieu basique fort. Ainsi, en polarographie, les solutions de pH 13 et 14 étaient incolores, toutes les autres restant jaunes.

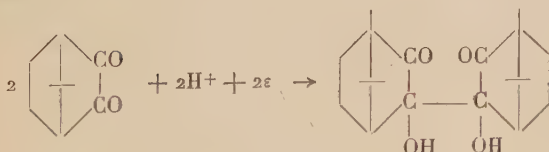
On peut considérer que la constante de diffusion de la camphoquinone et de l'ion énoïque est indépendante du pH du milieu. En effet cette valeur dépend surtout de la viscosité et, à température constante, est pratiquement indépendante de l'électrolyte support.

On aurait donc :

Entre les pH 4 et 11 :



A pH > 12 :



On retrouve, par réduction polarographique en milieu sodique, un résultat analogue à celui obtenu par réduction sur nickel Raney en milieu alcoolique sodique. Dans les deux cas, la réaction fait intervenir 1 H par molécule de camphoquinone, conduisant à un ou plusieurs pinacols isomères.



Ces conclusions ne sont valables que si l'équilibre entre les formes tautomères s'établit rapidement, ce que nous avons montré précédemment.

## CHAPITRE VI

### Essais de dosage de la forme énolique.

Plusieurs tentatives d'isolement d'un dérivé de la forme énolique ont été infructueuses. C'est ainsi qu'on a essayé :

- 1) Benzoylation sans solvant. Cette méthode avait permis d'isoler le benzoate du camphre-énol <sup>(38)</sup>.
- 2) Acétylation en milieu pyridinique.
- 3) Acétylation par le chlorure d'acétyle.
- 4) Acétylation en présence de soude.
- 5) Estérification par l'anhydride-phtalique.
- 6) Action de l'iodure de méthyl-magnésium.

Cette dernière technique utilisée par Grignard et Blanchon <sup>(39)</sup> leur a permis de remarquer le caractère énoisant des magnésiens ; elle semblait donc particulièrement adaptée. On montrera plus loin que la structure stéréochimique de la camphoquinone-énol rend cette molécule particulièrement instable et permet d'expliquer l'échec observé.

Le dosage de la forme énolique aurait pu être une excellente démonstration de son existence ; il est effectué suivant la méthode de bromuration directe décrite par Meyer <sup>(40)</sup>. On se place en milieu alcoolique, vers 0° C. L'addition du brome est réalisée après complète mutarotation. La coloration jaune de la camphoquinone masque l'apparition du brome en excès ; il est donc nécessaire de repérer la fin de la réaction par une méthode potentiométrique. Le potentiel passe directement à 1 volt dès l'addition de la première goutte d'une solution décimormale de brome. Il ne commence à baisser qu'après deux minutes, ce qui indique une absence totale d'énol, ou une vitesse extrêmement lente de bromuration. En fait, la disparition du brome est due à l'oxydation de l'alcool solvant.

Lucas et Pressman <sup>(41)</sup> catalysent la réaction par addition de sulfate mercurique.

En ajoutant le brome en présence de  $\text{HgSO}_4$ , on remarque que chaque molécule de camphoquinone utilise deux atomes de brome.

---

<sup>(38)</sup> LEES, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, 145.

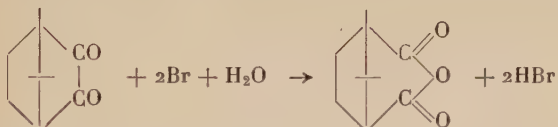
<sup>(39)</sup> V. GRIGNARD et H. BLANCHON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 30.

<sup>(40)</sup> K. H. MEYER et collaborateurs, *Berichte*, 1914, 47, 832 ; *Berichte*, 1921, 54, 577.

<sup>(41)</sup> H. J. LUCAS et D. PRESSMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, 10, 140.

Ceci pourrait correspondre à une bromuration de la forme énolique. Cette hypothèse est inexacte; il y a en fait oxydation, un atome d'oxygène se liant aux carbones 2 et 3 pour former l'anhydride camphorique. Celui-ci précipite au cours du dosage, ce qui a permis de l'isoler et de le caractériser facilement.

On a vérifié également, par dosage alcalimétrique, qu'il y avait bien formation de deux moles de HBr par mole de camphoquinone, suivant :



Le système ( $\text{HgSO}_4$ , Br) se comporte dans ce cas comme un oxydant énergétique et le dosage est rapide.

$\text{HgSO}_4$  peut accélérer la vitesse d'oxydation du brome, en conservant le potentiel d'oxydation constant, ou accroître ce potentiel, ce qui expliquerait l'oxydation rapide observée.

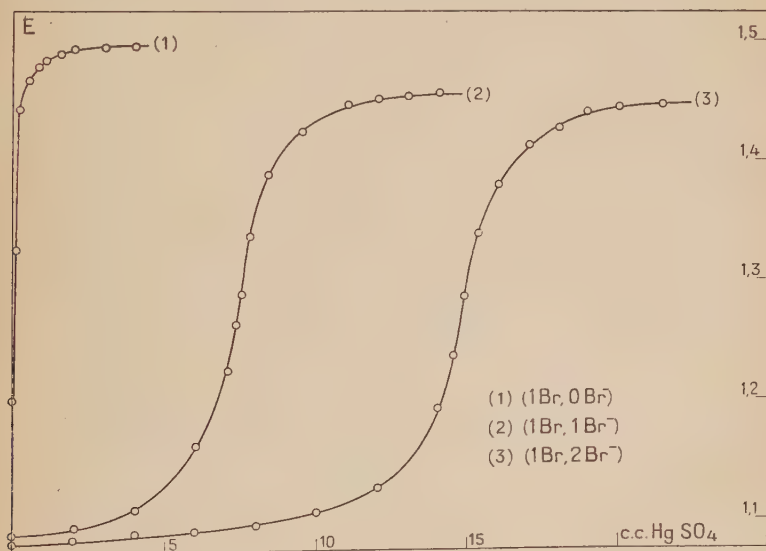


Fig. 25.

Il est facile de vérifier l'une de ces hypothèses en mesurant la variation de potentiel d'une solution de brome, en présence ou en l'absence de bromure, lorsqu'on introduit du sulfate mercurique en solution sulfurique normale. C'est ce que traduit la figure 25. La

courbe présente un point d'inflexion dont l'abscisse est proportionnelle à la quantité d'ions bromure présents, pour une concentration donnée d'atomes de brome libre.

L'explication est simple. Considérons l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{|\text{Br}|}{|\text{Br}^-|}$$

La concentration initiale en brome libre étant donnée, il faut que la concentration en ions bromure diminue pour justifier l'élévation du potentiel, ce qui ne peut s'expliquer que par formation d'un complexe entre les ions bromure et  $\text{HgSO}_4$ .

Il se formerait également un complexe entre les atomes de brome et  $\text{HgSO}_4$ , puisqu'on observe une décoloration de la solution. Il faut nécessairement que la constante de dissociation de ce dernier complexe soit bien supérieure à celle du premier.

Les données relatives à ces complexes sont peu nombreuses, et seuls les complexes de  $\text{Br}^-$  avec  $\text{Hg}^{++}$  semblent avoir été étudiés <sup>(42)</sup>.

En portant dans l'équation de Nernst les valeurs expérimentales :

$$E_0 = 1,09 \text{ v}$$

$$E = 1,45 \text{ v (potentiel maximum)}$$

on définit :

$$\frac{|\text{Br}|}{|\text{Br}^-|} = 10^6.$$

On pourrait rapprocher de la méthode de dosage qui vient d'être décrite l'action oxydante du réactif de Nessler vis-à-vis des cétones-alcools  $\alpha$  et des dicétones  $\alpha$  <sup>(43)</sup>.

L'action oxydante quantitative du mélange brome, bromure, sulfate mercurique a été étendue à d'autres dicétones  $\alpha$ , ainsi qu'à des molécules dont la formule comporte deux carbonyles en  $\alpha$ .

Pour chacun des composés étudiés, on a vérifié par un dosage alcalimétrique que le phénomène observé correspond bien à une oxydation :



Substance	Excès de brome	Temps de réaction
Diacétyle . . . . .	100 p. 100	120 min
Dipropionyle . . . . .	100 »	75 »
Dibutyryle . . . . .	100 »	45 »
Acide oxalique . . . . .	20 »	10 »
Acide pyruvique . . . . .	20 »	10 »
Camphoquinone . . . . .	20 »	10 »
Cyclohexanedione 1-2 . . . . .	20 »	10 »

<sup>(42)</sup> P. O. BETHGE, I. JONEVALL-WESTOO et L. SILLEN, *Acta Chim. Scand.*, 1948, 2, 828.

<sup>(43)</sup> G. SHUSTER, *Journ. de Pharmacie*, 1935, 21, 32.

Seule la cyclohexanedione ne s'oxyde pas, mais se transforme en dérivé tétrabromé :  $C_6H_4O_2Br_4$ .

Ce dernier précipite au cours du dosage en cristaux blancs.

*Dosage du brome.* — Théorique : 74,7 p. 100. Trouvé : 75,1 p. 100.

La tétra bromo-cyclohexanedione 1-2 est très stable vis-à-vis de l'iodure de potassium; le mode opératoire général peut donc être conservé. Notons que, par cette méthode, il est très facile de préparer, avec un excellent rendement, le dérivé tétrabromé de la cyclohexanedione 1-2 ainsi que l'anhydride camphorique.

*Mode opératoire.* — 10 à 20 cm<sup>3</sup> d'une solution N/10 de bromate-bromure sont introduits dans un erlen bouché émeri de 300 cm<sup>3</sup>. L'excès doit être supérieur à 15 p. 100 par rapport à la molécule à doser. On adapte un robinet à trois voies et fait le vide par l'une des tubulures. On introduit alors par l'autre 5 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N, puis, lorsque le brome est complètement libéré, 10 à 20 cm<sup>3</sup> de HgSO<sub>4</sub> 0,2N dans l'acide sulfurique N. La coloration brune s'atténue. Le corps à doser est alors introduit, de préférence en solution dans l'acide acétique RP. Si l'on ne dispose pas de ce solvant, on pourra utiliser l'éthanol. On rince avec un peu de solvant, puis à l'eau distillée et agite pendant quelques secondes. Après avoir laissé réagir complètement, on ajoute 10 cm<sup>3</sup> de ClNa 3N qui libère le brome en excès, puis 20 cm<sup>3</sup> d'IK à 20 p. 100. On rince, agite, puis rétablit la pression atmosphérique. L'iode libéré est titré par du thiosulfate N/10 ou N/20.

Un essai témoin est réalisé dans les mêmes conditions.

La précision du dosage est de 0,5 p. 100.

Ce dosage semble donc devoir être général pour les dicétones  $\alpha$  aliphatiques, puisqu'il est valable pour les trois premiers termes symétriques. Il semble même que les chaînes plus longues soient oxydées encore plus rapidement. L'expérience montrera peut-être également qu'il est applicable à des dicétones  $\alpha$  cycliques ou présentant dans leur chaîne des noyaux aromatiques.

De même, les acides-cétones  $\alpha$  ou les esters-cétones  $\alpha$  doivent pouvoir être oxydés quantitativement par le système Br, Br<sup>-</sup>, HgSO<sub>4</sub>, ce qui n'est pas le cas pour le réactif de Nessler. C'est ainsi que l'acide pyruvique est transformé en 10 min. en acide formique avec dégagement de CO<sub>2</sub> alors qu'il n'est absolument pas oxydé par l'iodo-mercure de potassium. On a là un moyen fort simple de doser une dicétone  $\alpha$  et un acide-cétone  $\alpha$  en mélange, en utilisant successivement les deux méthodes.

*Dosage des dicétones  $\beta$ .* — Il a paru intéressant d'étendre l'action du système brome-HgSO<sub>4</sub> à d'autres dicétones et à des molécules possédant deux groupements carbonyle en  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.



Dans les mêmes conditions opératoires, avec ou sans sulfate mercurique, les dicétones  $\beta$  ne s'oxydent pas, mais se broment. Il n'est pas possible de déterminer l'excès au moyen de KI, comme dans le dosage précédent, car l'iode est également déplacé par le brome fixé sur la molécule. Il est donc nécessaire d'effectuer un dosage direct.

De nombreux travaux ont porté sur l'énolisation des dicétones  $\beta$  et des esters-cétones  $\beta$ . Seuls quelques auteurs <sup>(44)</sup> <sup>(45)</sup> se sont intéressés au mécanisme de la bromuration en solution aqueuse et ont proposé le processus suivant :

- 1) Enolisation.
- 2) Bromuration de la double liaison, puis élimination de HBr.
- 3) Enolisation de la cétone monobromée.
- 4) Bromuration de la double liaison, élimination de HBr et formation d'une dicétone dibromée.  $R - CO - CBr_2 - CO - R'$ .

Les réactions 1 et 3 sont lentes et imposent leur vitesse au système. Dans tous les cas, les auteurs laissent entendre que la bromuration est quantitative, sans toutefois préciser un mode de dosage.

Le dosage des dicétones  $\beta$  rapidement énolisables comme l'acétyl-acétone, le phényl-formyl acétate d'éthyle, la diméthyl-1-1 cyclohexanedione-3-5 ou dimédon est direct. Dans ce dernier cas, des cristaux blancs de dimédon dibromé précipitent vers la fin du dosage (point de fusion 148°. Br : Théorique 53,7 p. 100 : Trouvé 53,3 p. 100).

Ce dosage se fait à température ordinaire. On ajoute à la dicétone en solution aqueuse, ou alcoolique (si la solubilité l'exige) une solution titrée de bromate-bromure N/10. L'apparition de la coloration jaune due au brome libre indique la fin de réaction. La coloration est repérée à l'aide d'un essai à blanc ; la précision est de 1 p. 100. Elle serait inférieure si l'on connaissait un bon indicateur de bromométrie.

Les dicétones  $\beta$  lentement énolisables sont laissées longuement en contact avec un excès de brome :

Acétyl acétate d'éthyle ; 45 min.

Benzoyl acétate d'éthyle : 150 min.

On ajoute alors un excès de dimédon, et on termine le dosage par retour comme il est indiqué précédemment. La précision reste de 1 p. 100.

J'ai essayé d'étendre ce dosage à d'autres molécules possédant deux groupements carbonyle en  $\beta$  :

Acide malonique.

Méthoxy-4 benzoyl acétate d'éthyle.

Diméthoxy-3-4 benzoyl acétate d'éthyle.

<sup>(44)</sup> J. PEDERSEN, *J. Phys. Chem.*, 1933, 37, 751 ; 1934, 38, 801.

<sup>(45)</sup> R. W. WEST, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 1277.

La réaction de bromuration, lente, se poursuit au delà de la valeur théorique. Pour les deux derniers composés, on s'en écarte d'autant plus que croît le nombre des radicaux méthoxy —. Le dosage au brome, possible pour la majorité des molécules qui possèdent deux — CO — en  $\beta$ , n'est pas applicable à celles dont les substituants peuvent être bromés ou oxydés.

Dans tous les cas le brome fixé entre les 2 groupements carbonyle déplace quantitativement l'iode de KI, en milieu acide, à raison de 2I par Br fixé (<sup>46</sup>). Le dosage potentiométrique (fig. 26, 1 et 2) est plus précis. Les deux substitutions sont nettement différenciées. Il faut rapprocher de ceci le dosage potentiométrique de la cyclohexanedione 1-2, qui conduit à une courbe analogue (fig. 26, 3).

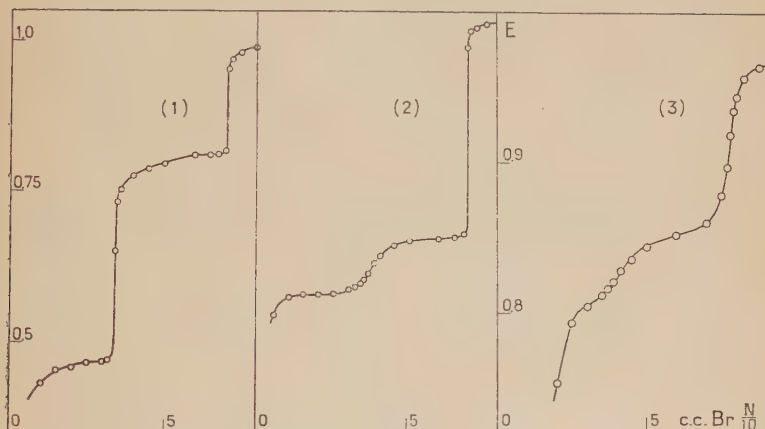


Fig. 26. — Dosage potentiométrique de dicétones  $\alpha$  et  $\beta$ .

- 1) Diméthyl-1-1 cyclohexanedione-3-5.
- 2) Acétylacétone.
- 3) Cyclohexanedione-1-2.

Les deux méthodes permettent de doser, dans un mélange, une dicétone  $\alpha$  et une dicétone  $\beta$ . En effet, en l'absence de  $\text{HgSO}_4$ , les dicétones  $\alpha$  ne réagissent pas avec le brome, de même que les acides-cétones  $\alpha$  ou l'acide oxalique. Lorsque les dicétones  $\alpha$ , colorées en jaune, sont présentes, on emploie la méthode potentiométrique. En présence de  $\text{HgSO}_4$  et en traitant par KI, seule la dicétone  $\alpha$  est dosée, puisque le brome fixé sur la dicétone  $\beta$  déplace quantitativement l'iode de KI.

Il est également possible de doser la somme, en appliquant la méthode indirecte employée pour le dosage des dicétones  $\beta$ , en travaillant en présence de  $\text{HgSO}_4$ , et en ajoutant le chlorure de sodium avant le dimédon.

(<sup>46</sup>) T. VORTILA, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 1938, A 49, n° 1, 110.

## CONCLUSION

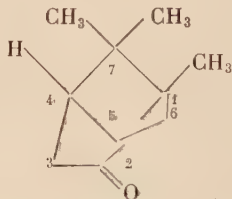
Bien que l'ensemble des résultats acquis permettent de conclure de manière simple le travail entrepris, quelques contradictions apparentes doivent être expliquées.

L'étude polarimétrique des solutions alcooliques de camphoquinone (dispersion rotatoire et diagramme de Darmois), montre la formation d'une forme tautomère de cette dicétone. L'étude des solutions sodiques indique un déplacement de l'équilibre et permet de définir les propriétés optiques de cette forme tautomère. Malheureusement ces résultats ne permettaient pas de déterminer définitivement la nature d'une telle transformation.

Les travaux de H. Moureu ont prouvé que les dicétones  $\alpha$  s'énolisent facilement et que, dans certaines conditions, on peut obtenir la forme énolique à l'état de pureté. Dans quelques cas, cette structure est suffisamment stable pour permettre d'en étudier les propriétés physiques.

La molécule de camphoquinone possède un atome d'hydrogène sur le carbone voisin du groupement carbonyle, susceptible de subir une énolisation; elle est donc capable de donner un tel dérivé tautomère. Cependant, comme le montre l'étude des angles et distances interatomiques, ce qui est possible lorsqu'on s'adresse à la représentation fictive plane ne l'est pas forcément si l'on cherche à donner à la molécule une représentation stéréochimique plus exacte.

De nombreux travaux sur la configuration spatiale de la molécule de camphre ont montré qu'elle avait nécessairement une formule tendue<sup>(47)</sup> <sup>(48)</sup>, en raison de la présence d'un pont entre les atomes de carbone 1 et 4.



Les calculs des tensions ont été conduits en supposant fixe la structure du noyau hexagonal 1 2 3 4 5 6, structure en bateau du noyau du cyclohexane. En fait, comme l'a parfaitement indiqué M. Delépine<sup>(49)</sup>, il faut considérer, entre les atomes 1 et 4, trois chaînes

<sup>(47)</sup> HUCKEL et FRIEDRICH, *Lieb. Annal.*, 1927, 451, 142.

<sup>(48)</sup> P. LIPP et M. HOLL, *Berichte*, 1929, 62, 499.

<sup>(49)</sup> M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 1463.

fermées dont aucune n'a de position privilégiée par rapport aux autres. Les tensions devront être réparties entre ces trois chaînes, de manière que l'équilibre obtenu corresponde à la forme la plus stable possible.

Il est donc probable qu'une conclusion analogue s'impose pour la camphoquinone, molécule très semblable au camphre.

En est-il de même pour sa forme énolique ?

L'atome de carbone en position 4 porte l'hydrogène mobile. Il est facile de voir que l'apparition d'une double liaison entraîne une déformation considérable des angles de valence, alors qu'ils sont sensiblement respectés dans la configuration dicétonique. Il en résulte une grande fragilité de la molécule. Une telle configuration n'a encore jamais été signalée en série terpénique. Cette constatation peut expliquer les résultats négatifs obtenus lors des essais de préparation des dérivés, en particulier d'un éther-sel. Les dégradations très importantes observées lors de la benzylation ou même de l'acétylation, pourraient être dues à la formation du benzoate ou acétate d'énol, suivie d'une rupture immédiate de ces molécules.

Une conclusion analogue s'impose devant l'impossibilité de fixer le brome sur la double liaison formée en milieu alcoolique.

Avant de démontrer d'une façon formelle la formation d'une forme énolique par précipitation d'un énoate de sodium, j'avais pensé à l'existence possible d'une autre forme tautomère faisant disparaître le groupement chromophore  $\text{— CO — CO —}$ . Cette isomérisie, que l'on n'a observée que pour les composés de la famille du benzile, conduit à une forme époxyde  $\text{— C} \equiv \text{C —}$  incolore.



Une telle constitution de la camphoquinone expliquerait l'impossibilité expérimentale de fabriquer des dérivés caractéristiques de la forme énolique. Elle serait également beaucoup plus stable que la forme énoalisée, les tensions étant sensiblement les mêmes que celles de la molécule dicétonique.

Elle est pourtant incompatible avec la formation d'un dérivé sodé ainsi qu'avec l'existence, pour tous les composés isomères obtenus, de la bande d'absorption caractéristique  $\text{— CO —}$  du camphre, non modifiée, à  $5,75 \mu$ . Cette bande, dont le coefficient moléculaire d'absorption est toujours constant, a, en effet, été observée dans les spectres infra-rouges des énoates de sodium, de pipéridine et de mono-benzylamine.

Aucune autre forme isomère modifiant la structure du groupement chromophore ne pouvant être envisagée, il faut donc choisir la forme énolique.

Si elle n'a pu être isolée, on en a par contre étudié certaines propriétés.



Le spectre de ses solutions sodiques a été défini dans l'ultraviolet, ainsi que ceux des énoles de pipéridine et de mono-benzylamine.

Son pouvoir rotatoire, qui coïncide avec celui de l'ion énoate en solution sodique, a pu être défini, ainsi que sa dispersion entre les radiations  $5\,893\text{ \AA}$  et  $5\,460\text{ \AA}$ .

D'autre part, son comportement vis-à-vis des agents réducteurs a été étudié. C'est ainsi que sa réduction polarographique diffère de celle de la camphoquinone. En milieu neutre ou alcalin, on est conduit respectivement à un hydroxycamphre ou à un pinacol. Un seul électron intervient en milieu basique alors que deux sont nécessaires en milieu neutre.

Il est remarquable que l'énolisation ne se produise qu'en milieu alcoolique; en effet, les trois premiers alcools de la série acyclique et l'alcool benzylique, qui sont les quatre alcools étudiés, provoquent une mutarotation décelable et relativement importante.

Le cas des phénols semble plus complexe. En effet, si on observe un pouvoir rotatoire inférieur à celui qu'on trouve en général dans les milieux énoisants, on ne remarque aucune mutarotation. Il n'est pas impossible que celle-ci ait lieu avec une vitesse très grande. On ne peut donc conclure définitivement.

En dehors des alcools, les autres solvants ne semblent pas doués de pouvoir énoisants.

Les pouvoirs rotatoires mesurés sont en effet tous de l'ordre de  $-100^\circ$  pour la longueur d'onde  $5\,893\text{ \AA}$  et  $-167^\circ$  pour la longueur d'onde  $5\,460\text{ \AA}$ . La dispersion, comme on le voit, est très élevée en raison de la proximité de la bande d'absorption du chromophore  $-\text{CO}-\text{CO}-$  à  $5\,700\text{ \AA}$  environ. Il est d'ailleurs possible que les écarts entre les pouvoirs rotatoires pour différents solvants soient dus à un déplacement de cette bande, ces écarts étant d'autant plus grands que la longueur d'onde monochromatique utilisée est plus voisine de la position de la bande d'absorption.

Ceci ne peut expliquer les variations observées du pouvoir rotatoire avec la concentration, qui peuvent être dues à des attractions entre solvant et soluté, ainsi qu'à la formation de liaisons hydrogène.

Signalons pour terminer que l'action du brome envisagée pour le dosage de la double liaison énoïque, si elle ne conduit pas aux résultats que l'on attendait, a servi de point de départ à l'étude d'un nouveau système oxydant :  $(\text{Br}, \text{HgSO}_4)$  dont le potentiel est de  $1,45$  volt environ.

L'action de ce système sur la camphoquinone d'abord, puis sur diverses molécules possédant deux groupements  $-\text{CO}-$  en  $\alpha$  a montré qu'il y avait oxydation par introduction d'un atome d'oxygène entre les deux atomes de carbone des groupements carbonyle, pour

donner, selon les cas, une molécule d'anhydride, de diacide, ou deux molécules d'acide. Une étude détaillée a montré que cette réaction était quantitative et une méthode de dosage a été mise au point. Parmi les dicétones dont le comportement a été étudié, la cyclohexanedione 1-2 ne s'oxyde pas, mais se brome instantanément et le même mode de dosage peut lui être appliqué.

Les dicétones  $\beta$  ne subissent pas la même oxydation. Elles se broment quantitativement; un dosage a été signalé pouvant s'appliquer même dans le cas où la vitesse d'énolisation est très petite.

*(Laboratoire de Chimie-Physique  
de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon)*

# PYROLYSE DE L'ACÉTONE

## ÉTUDE THÉORIQUE ET PRATIQUE D'UNE LAMPE A CÉTÈNE (\*)

Par ALAIN GIBAUD

### PLAN

#### INTRODUCTION.

#### CHAPITRE PREMIER. — *Etude théorique des réactions.*

- A. — Décomposition de l'acétone.
- B. — Décomposition du cétène.
- C. — Calcul des concentrations dans le mélange gazeux sortant de la lampe.

#### CHAPITRE II. — *Description de la lampe et du montage. — Utilisation de l'appareil.*

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### CHAPITRE III. — *Techniques expérimentales utilisées.*

- A. — Détermination du cétène et de la production horaire.
- B. — Détermination de la vaporisation horaire. Calcul du pourcentage de transformation, de la concentration et de la vitesse de passage de l'acétone dans la chambre à réaction.
- C. — Détermination de la température.
- D. — Analyse des gaz non absorbés.
  - 1° Ethylène et oxyde de carbone.
  - 2° Méthane et éthane.
    - a) Réalisation des mélanges étalons.
    - b) Obtention des spectres.

#### CHAPITRE IV. — *Résultats.*

- A. — Influence sur le rendement de la nature et de la longueur du filament.
- B. — Influence sur le rendement du débit horaire en cétène.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 27 novembre 1954.

C. — Influence sur le rendement du pourcentage de transformation.

D. — Abaque d'utilisation de la lampe.

E. — Analyse des gaz non absorbés.

1° Analyse qualitative.

2° Dosages de CO et  $C_2H_4$ .

3° Dosages de  $CH_4$  et  $C_2H_6$ .

F. — Etude du liquide résiduaire.

## CONCLUSION.

### Mémento des définitions et des abréviations.

$\alpha$  = nombre de molécules d'acétone se décomposant suivant l'équation I,

$b$  = nombre de molécules d'acétone se décomposant suivant l'équation II,

$\alpha$  = fraction moléculaire de cétène se décomposant suivant l'équation III,

$\beta$  = fraction moléculaire de cétène se décomposant suivant l'équation IV,

X = concentration p. 100 en cétène dans le mélange gazeux sortant de la lampe à cétène,

Y = concentration p. 100 en oxyde de carbone dans le mélange gazeux sortant de la lampe à cétène,

Z = concentration p. 100 en éthylène dans le mélange gazeux sortant de la lampe à cétène,

V = concentration p. 100 en méthane dans le mélange gazeux sortant de la lampe à cétène,

T = concentration p. 100 en éthane dans le mélange gazeux sortant de la lampe à cétène,

de telle sorte que  $X + Y + Z + V + T = 100$ .

$\rho$  p. 100 = rendement global de la production de cétène à partir d'acétone,

$\tau$  = pourcentage de transformation de l'acétone

$$= 100 \cdot \frac{\text{acétone transformée}}{\text{acétone vaporisée}},$$

[A] p. 100 = concentration p. 100 en vapeurs d'acétone dans la chambre à réaction (se calcule à partir de  $\tau$  et X),

D = débit en cétène (en moles/heure) = production horaire (en moles),

$V_F$  = tension en volts appliquée aux bornes du filament,

$V_B$  = tension en volts appliquée aux bornes du chauffe-ballon du bouilleur,

$y, z, v$  et  $t$  sont, respectivement, les concentrations p. 100 en oxyde de carbone, éthylène, méthane et éthane dans le gaz débarrassé du cétène.

Ce sont les nombres obtenus bruts d'analyse. On a  $y + z + v + t = 100$ . Les températures sont toujours notées  $\theta$ .



## INTRODUCTION

Les préparations pratiques du gaz cétène,  $\text{CH}_2=\text{CO}$ , consistent toutes à pyrogéniser des composés renfermant le groupe acétyle  $\text{CH}_3-\text{CO}-$ .

Au laboratoire, le produit de départ le plus couramment utilisé est l'acétone. La réaction s'écrit, le plus simplement :



montrant qu'il y a formation d'une molécule de méthane en même temps que d'une molécule de cétène.

La décomposition des vapeurs d'acétone s'effectue soit en tube, sur catalyseur, soit au contact d'un filament chauffé électriquement. Pour cette seconde technique Ott, Schröter et Packendorff <sup>(1)</sup> ont conçu les premiers, en 1931, un appareil permettant une production continue en cétène, avec recyclage de l'acétone n'ayant pas réagi, qu'ils ont appelé « lampe à cétène ». Depuis, de nombreux autres modèles ont été proposés <sup>(2 à 7)</sup>.

Parmi les très nombreuses publications relatives à la pyrolyse ou à la photolyse de l'acétone <sup>(8 à 14)</sup> entre autres, et voir aussi <sup>(2)</sup> on peut distinguer deux catégories. Les unes traitent des conditions pratiques d'obtention du cétène : description d'appareillage, température, etc., mais comportent rarement une étude des différents produits de la réaction. Les autres étudient du point de vue physico-chimique le mécanisme de la décomposition et leurs appareils ne sont pas conçus pour une utilisation éventuelle du cétène : la pression y est généralement réduite, la température relativement basse, de telle sorte que la production horaire reste extrêmement faible.

Aussi nous a-t-il paru intéressant de faire la synthèse des deux tendances en étudiant en détail les réactions dans une lampe à filament chauffant dérivant de celle de Hurd et Williams <sup>(11)</sup>, capable de produire de 0,1 à plus de 1,2 mole de cétène par heure.

<sup>(1)</sup> E. OTT, R. SCHRÖTER et K. PACKENDORFF, *J. prakt. Chem.*, 1931, **130**, 177.

<sup>(2)</sup> W. E. HANFORD et J. C. SAUER, *Org. React.*, 1946, **111**, 108 à 140.

<sup>(3)</sup> S. C. WANG et F. W. SCHUELER, *J. Chem. Educ.*, 1949, **26**, 323.

<sup>(4)</sup> A. A. PONOMAREV et YU. B. ISAEV, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1950, **23**, 229.

<sup>(5)</sup> D. D. SMOLIN, F. R. KRAVTSOV et A. P. SKOLDINOV, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1951, **24**, 547.

<sup>(6)</sup> S. J. KAARSEMAKER et J. COOPS, *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, 1041.

<sup>(7)</sup> G. QUADBECK, *Chem. Ing. Tech.*, 1952, **24**, 210.

<sup>(8)</sup> F. O. RICE et K. T. HERZFELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 286.

<sup>(9)</sup> R. SPENCE et W. WILD, *J. Chem. Soc.*, 1937, 352.

<sup>(10)</sup> H. H. GLAZEBROOK et R. G. PEARSON, *J. Chem. Soc.*, 1937, 567.

<sup>(11)</sup> CH. D. HURD et J. W. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 1940, **5**, 122.

<sup>(12)</sup> F. O. RICE et W. D. WALTERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1701.

<sup>(13)</sup> CH. D. HURD, P. PERLETZ et S. S. DRAKE, *J. Org. Chem.*, 1945, **10**, 62.

<sup>(14)</sup> R. C. FERRIS et W. S. HAYNES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 893.

Nous présenterons notre travail en deux parties :

1° Une partie théorique exposant les différentes réactions proposées et leurs conséquences quant aux produits finaux ;

2° Une partie expérimentale comportant :

a) la description de l'appareillage utilisé,

b) les résultats, d'où nous déduirons la meilleure utilisation pratique possible de l'acétone, et, dans les conditions ainsi définies, la vérification de la théorie exposée au premier chapitre.

## CHAPITRE PREMIER

### Etude théorique des réactions.

A. — Décomposition de l'acétone. — Les études de Rice et ses collaborateurs (<sup>8</sup> et <sup>12</sup>) ont montré que la décomposition de l'acétone peut être représentée par l'ensemble des réactions en chaînes que nous avons groupées dans le tableau I.

Le régime permanent étant établi, deux nouvelles chaînes se créent à chaque rupture complète d'une molécule d'acétone, avec production d'une molécule d'oxyde de carbone ; en même temps, les chaînes sont interrompues par formation d'éthane, acétonylacétone, méthyléthylcétone, acétaldéhyde, acétone, diacétyl et acétylacétone. Ces diverses possibilités d'interruption n'ont d'ailleurs pas les mêmes probabilités :

a) en opérant avec un large excès d'acétone, le rendement en cétène est amélioré. En effet, les réactions secondaires ne se produisant que par chocs de radicaux deux à deux (sauf dans le cas de la formation de l'acétaldéhyde), si ces radicaux sont, soit fortement dilués dans le réactif (cas des  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ ) soit susceptibles de se transformer par simple apport d'énergie (cas des  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\dot{\text{C}}$  et des  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}$ ), la probabilité des réactions secondaires diminue considérablement ;

b) il faut considérer également les notions connexes suivantes : stabilités, durées de vie, concentrations et probabilités de chocs des radicaux. Ainsi,  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}$  a une vie extrêmement courte au-dessus de  $60^\circ$  (<sup>9</sup> et <sup>10</sup>) et les réactions où il intervient « avec choc » ont alors une probabilité extrêmement faible : on doit donc n'obtenir que de très petites quantités, par ordre décroissant, d'acétaldéhyde, d'acétylacétone et de diacétyl ;

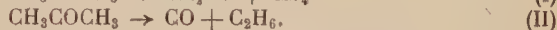
c) enfin — considération pratique — les produits secondaires condensables sont partiellement recyclés puisqu'il n'y a pas fractionnement des vapeurs entre le bouilleur et la chambre à réaction (voir description de l'appareil, page 10, figure 1). Or, la méthyl-éthyl-



cétone se décompose comme l'acétone sur un filament porté au rouge, avec formation de cétène et de très peu de méthylcétène <sup>(13)</sup> : on ne doit donc pas en retrouver en fin de réaction.

*En définitive*, il ne faut attendre comme produits secondaires en quantités appréciables (en plus de l'oxyde de carbone) que de l'éthane, échappant au recyclage, et de l'acétonylacétone ( $\theta_c = 194^\circ$ ) qui bout à une température beaucoup plus élevée que l'acétone ( $\theta_c = 56^\circ 5$ ).

Il semble donc admissible de représenter globalement la décomposition de l'acétone par les équations I et II, qui satisfont à la loi de conservation des atomes et figurent la constance de la vitesse de réaction (ce qui impose de négliger les petites quantités d'acétonylacétone) :



La première équation représente les chaînes se continuant, la seconde la somme des créations et interruptions de chaînes.

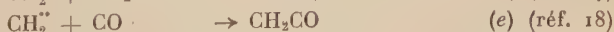
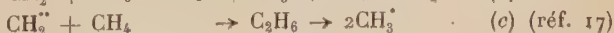
**B. — Décomposition du cétène.** — La cétène se décompose à la chaleur <sup>(15 à 18)</sup> et, bien que les gaz sortant de la chambre à réaction soient trempés, il faut tenir compte de sa pyrolyse partielle. Williamson <sup>(16)</sup> représente l'ensemble du phénomène par les équations :



D'après les travaux publiés sur ce sujet (en particulier <sup>17 et 18</sup>), il faut également faire intervenir dans l'exposé détaillé des réactions le radical méthylène  $\text{CH}_2^{\bullet}$  ; en partant de :



on peut écrire, dans l'ordre de probabilité décroissante (du fait des concentrations des réactifs), les réactions suivantes :



<sup>(15)</sup> J. SCHMIDLIN et M. BERGMAN, *Ber. chem. Gesells.*, 1910, 43, 2821.

<sup>(16)</sup> A. T. WILLIAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2216.

<sup>(17)</sup> M. VANPÉE et F. GRARD, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1950, 60, 208.

<sup>(18)</sup> G. B. KISTIAKOWSKY et W. L. MARSHALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 88.



Les autres réactions possibles font intervenir des radicaux dont la vie, extrêmement courte, rend négligeables les probabilités de rencontre avec les méthylènes.

En plus des produits de la décomposition de l'acétone, trois nouveaux gaz apparaissent : l'éthylène, le propane et le propylène (ces deux derniers en quantités beaucoup plus faibles que l'éthylène, à cause des faibles concentrations des réactifs).

L'importance des réactions (b) à (g) est diminuée du fait de l'équation IV de Williamson qui consomme des méthylènes, et dont il faut tenir compte (voir page 611) (\*).

*En résumé*, d'après les développements précédents, les équations I à IV doivent représenter, avec une bonne approximation, l'ensemble des phénomènes se produisant dans la lampe à cétène. Toutefois, le mécanisme intime faisant intervenir des radicaux expliquerait la présence supplémentaire de :

- 1° traces de propane et de propylène dans la phase gazeuse,
- 2° petites quantités d'acétonylacétone et traces de méthyl-éthylcétone, d'acétaldéhyde, d'acétylacétone et de diacétyle dans la phase liquide,
- 3° carbone en une phase solide.

**C. — Calcul sur les concentrations dans le mélange gazeux sortant de la lampe.** — Sous réserve des remarques précédentes et en première approximation, nous ne retiendrons que les quatre équations :

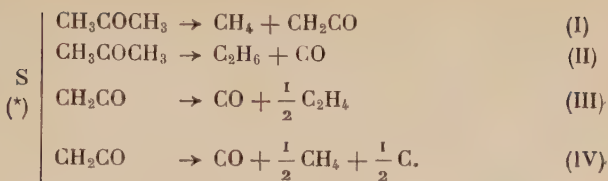
(\*) a) Pour être complet, il faudrait envisager encore les réactions des radicaux méthyles et acétonyles sur le principal produit nouveau, l'éthylène : on obtiendrait des radicaux complexes dont il est difficile de prévoir les réactions.

b) L'équation (b) n'a, à notre connaissance, encore jamais été proposée. Nous avons cherché à étudier son incidence sur la cinétique de la décomposition de l'acétone, puisque les radicaux produits,  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ , sont précisément ceux propageant la chaîne principale de cette décomposition. Malheureusement, il faut écrire au minimum 9 équations (Rice, pour la décomposition de la seule acétone, en écrit cinq). Les calculs ne sont alors possibles qu'avec de grosses approximations. De plus, les valeurs des énergies d'activation E données dans la littérature sont extrêmement variables suivant les auteurs, pour des conditions expérimentales souvent fort éloignées de celles où nous avons opéré, de telle sorte que nous n'avons pas poursuivi.

c) Sur les systèmes d'équation I à IV, les réactions (b) à (g) ont les influences suivantes :

α) L'équation II, et le raisonnement permettant de l'écrire (vitesse de réaction constante, en particulier) ne sont qu'une approximation, du fait des réactions (b) et (c) qui apportent des méthyles et des acétonyles sans rupture simultanée de la chaîne principale de la décomposition de l'acétone ;

β) la quantité d'éthylène (réaction III) doit être faible car la réaction (d) n'est qu'un cas, et non le plus probable de « consommation » de  $\text{CH}_2^{\bullet}$ .



$a$  molécules d'acétone donnent  $a$  molécules de cétène et  $a$  molécules de méthane,

$b$  molécules d'acétone donnent  $b$  molécules d'oxyde de carbone et  $b$  molécules d'éthane,

$\alpha\alpha$  molécules de cétène donnent  $\alpha\alpha$  molécules d'oxyde de carbone et  $\frac{\alpha\alpha}{2}$  molécules d'éthylène,

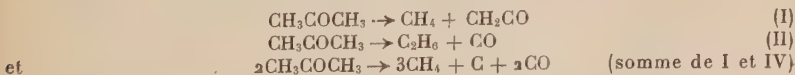
$\alpha\beta$  molécules de cétène donnent  $\alpha\beta$  molécules d'oxyde de carbone et  $\frac{\alpha\beta}{2}$  molécules de méthane.

Ces équations montrent que, par décomposition de  $(a + b)$  molécules d'acétone, on a les quantités suivantes de chacun des gaz :

$$\begin{array}{l}
 \text{CH}_2\text{CO} : a(1 - \alpha - \beta) + b \\
 \text{CH}_4 : a\left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \\
 \text{CO} : a(\alpha + \beta) + b \\
 \text{C}_2\text{H}_4 : \frac{\alpha\alpha}{2} \\
 \text{C}_2\text{H}_6 : b.
 \end{array}$$

Ainsi, il suffit de quatre coefficients,  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  pour déterminer les concentrations de chacun des gaz dans le mélange sortant de la lampe. Quatre relations peuvent les donner. Or, pratiquement, il est facile de doser le cétène, l'oxyde de carbone et l'éthylène. Si X, Y et Z sont les « pourcentages » respectifs de ces trois gaz, tant molaires que volumétriques, on obtient, en adjoignant l'équation exprimant

(\*) Ferris et Haynes <sup>(14)</sup>, par des calculs à partir de leurs résultats expérimentaux de photolyse en système « dynamique » (flow system), sous 100 mm de mercure entre 210° et 450°, expriment l'ensemble des réactions par un système voisin du nôtre :



Ils ont négligé la quantité d'éthylène formée et n'ont fait aucun calcul des limites théoriques du système.

que la somme des pourcentages est égale à 100, le système de quatre équations :

$$\left| \begin{array}{l} X = a(1 - \alpha - \beta) \\ Y = a(\alpha + \beta) + b \\ Z = \frac{a\alpha}{2} \\ 100 = a\left(2 + \frac{\alpha + \beta}{2}\right) + 2b. \end{array} \right.$$

d'où l'on tire :

$$\left| \begin{array}{l} a = 200 - (3X + 4Y) \\ b = 4X + 5Y - 200 \\ \alpha = \frac{2Z}{200 - (3X + 4Y)} \\ \beta = \frac{2[100 - (2X + 2Y + Z)]}{200 - (3X + 4Y)}. \end{array} \right.$$

De plus :

$$\left| \begin{array}{l} [\text{CH}_4] \text{ p. } 100 = 300 - (5X + 6Y + Z) \\ [\text{C}_2\text{H}_6] \text{ p. } 100 = 4X + 5Y - 200. \end{array} \right.$$

Les quatre nombres  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être positifs ou nuls avec, également,  $X$ ,  $Y$  et  $Z \geq 0$ . En considérant  $X$  comme variable principale, on déduit algébriquement les conditions *nécessaires et suffisantes* suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} Y \geq 40 - \frac{4X}{5} \geq 0 \\ 100 - 2X \geq 2Y + Z \geq 0 \end{array} \right.$$

et encore, découlant directement des précédentes, les conditions nécessaires mais non suffisantes :

$$\left| \begin{array}{l} X \leq 50 \\ Y \leq 50 - X \\ Z \leq 20 - \frac{2X}{5}. \end{array} \right.$$

Ces trois conditions se retrouvent par des considérations chimiques. Les raisonnements sont laborieux et n'ajoutent rien au calcul ; nous ne les développerons donc pas.

Au point de vue du *rendement global* de la décomposition de l'acétone, on doit observer que la totalité de ses groupes carbonyles se retrouve sous les seules formes de cétène et oxyde de carbone. Le rendement se définit donc simplement :

$$\rho \text{ p. } 100 = 100 \frac{X}{X + Y}.$$

En remplaçant Y par ses limites en fonction de X, les inéquations ci-dessus permettent d'écrire :

$$2X \leq p. 100 \leq \frac{100X}{40 + \frac{X}{5}}.$$

Toutes les inéquations peuvent se représenter graphiquement (voir figure 5, page 621) sauf  $2Y + Z \leq 100 - 2X$  qui est à trois dimensions. En fonction du pourcentage de cétène X trouvé expérimentalement et considéré comme unique variable, on obtient ainsi des zones limitant la validité du système des équations I à IV pour  $Y = [\text{CO}] p. 100$  et  $Z = [\text{C}_2\text{H}_4] p. 100$ . De même le rendement varie dans des limites étroites en fonction de X (figure 6, page 621).

Inversement, si les résultats expérimentaux se placent à l'intérieur des zones déterminées par le calcul, et satisfont aussi à la relation  $2Y + Z \leq 100 - 2X$ , on peut affirmer que les quatre seules équations proposés sont *suffisantes* pour schématiser les réactions se produisant dans la lampe. L'intérêt de ces « zones » tient au fait qu'elles sont étroites, en particulier pour l'oxyde de carbone, et éliminent ainsi pratiquement les coïncidences fortuites (\*).

## CHAPITRE II

### Description de la lampe et du montage utilisé.

Le principe du modèle de Hurd et Williams (11) a été appliqué : réfrigérant ascendant dont l'axe, vertical, est placé sur le côté de la chambre à réaction, ce qui permet le recyclage de l'acétone non transformée par simple gravité.

---

(\*) Un calcul analogue au précédent peut être fait en considérant non X, Y et Z, mais X, V =  $[\text{CH}_4] p. 100$  et T =  $[\text{C}_2\text{H}_6] p. 100$ . On obtient alors en particulier :

$$a = \frac{200 + X - 4T}{5}.$$

Les conditions de réalité des nombres a, b,  $\alpha$  et  $\beta$  ont une expression moins simple qu'avec Y et Z :

$$\left| \begin{array}{l} V \geq X \\ 5V + 6T \geq 300 - X \\ 5V + 4T \geq 200 + X. \end{array} \right.$$

Les conditions « nécessaires mais non suffisantes » déterminent des « zones possibles » de  $[\text{CH}_4]$  et  $[\text{C}_2\text{H}_6]$  en fonction de  $[\text{CH}_2\text{CO}]$  qui sont étendues, et il y a 2 inéquations non figurables dans le plan.



Toutes les modifications apportées au modèle initial de Hurd et Williams ont eu pour but de permettre une rétrogradation d'acétone plus importante et plus complète. L'appareil que nous avons finalement utilisé permet une production de 0,1 à plus de 1,2 mole de cétène par heure. La figure 1 en donne le schéma à l'échelle 1/4.

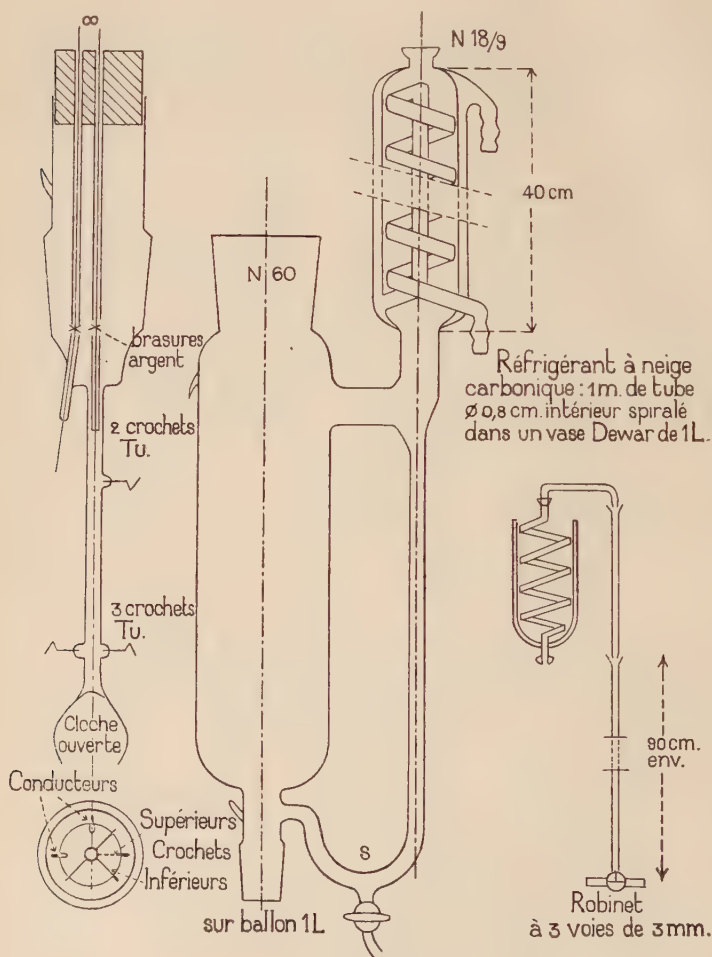


Fig. 1.

1° Le filament chauffant est constitué par 3,5 m de fil R. N. C.-3 (nichrome) de 40/100 mm de diamètre des aciéries d'Imphy, spiralé. De forts crochets de tungstène retiennent la spirale, qui est reliée aux conduc-

teurs, également en tungstène, par des serre-fils en laiton (voir page 611, l'influence de la longueur du filament).

2° Le support du filament, par sa forme, évite l'espace dangereux en cul-de-sac où des mélanges explosifs gazeux pourraient séjourner. Au bas, une sorte de cloche ouverte réduit l'entraînement vésiculaire et régularise par sa forme le courant de vapeur d'acétone montant.

3° Un calorifugeage efficace de la chambre à réaction nuit au rendement, car il crée dans celle-ci une zone à température voisine de celle du filament (700° à 800°) plus grande, dans laquelle le cétène formé se décompose (décomposition du cétène à partir de 520° d'après William-son<sup>(16)</sup>). Nous avons cependant entouré la chambre à réaction d'une toile d'amiante pour la protéger des courants d'air extérieurs et lui donner un régime plus constant.

4° L'efficacité du réfrigérant est suffisante pour rendre inutile un réfrigérant descendant lui faisant suite, à la même température. Des essais ont montré qu'il sort, à tous régimes, environ une demi-molécule d'acétone avec chaque molécule de cétène.

5° A la sortie de l'appareil, un robinet à trois voies permet d'envoyer les gaz dans deux canalisations différentes. Ce montage est particulièrement commode au moment de la mise en marche et de l'arrêt de l'appareil, périodes où la production de cétène n'est pas régulière. Comme les mesures sur le gaz ne doivent être faites qu'en régime permanent, une simple rotation de robinet permet de brancher à volonté sur les appareils d'utilisation.

6° Le fonctionnement de la lampe est assuré par un transformateur à fiches donnant toutes les tensions de 2 en 2 V de 0 à 160 V. Il sert à l'alimentation du filament et du chauffe-ballon du générateur de vapeurs d'acétone. Pour l'étude précise de l'appareil, nous avons dû utiliser un régulateur donnant une tension constante de 0,1 V près, avant le transformateur.

7° La production de la lampe est contrôlée à l'aide d'un compteur à gaz, dont on verra plus loin l'utilisation. On le place, après absorption du cétène, en fin de parcours des gaz, pour que les volumes soient mesurés à la pression extérieure (à quelques millimètres d'eau près).

8° Les gaz résiduels sont finalement brûlés là où les conditions de sécurité le permettent.

9° De plus, pour l'étude de l'appareil, nous avons ajouté un robinet au bas du siphon S pour mesurer les volumes d'acétone rétrogradée.

10° Un thermocouple en fils de platine-platine rhodié de 6/100 mm (non figuré sur le schéma) traversant le support du filament à côté des conducteurs en tungstène est destiné à repérer la température du filament.

D'autre part, pour l'absorption du cétène, nous avons utilisé des barboteurs d'un modèle nouveau, décrit par ailleurs<sup>(19)</sup>.

*L'utilisation de la lampe se fait suivant un mode opératoire strict, car il faut éviter la formation de mélanges gazeux explosifs.*

---

(19) A. GIBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 624.

1° Garnir le ballon bouilleur d'acétone distillée, additionnée de traces d'hydroquinone<sup>(20)</sup>. Utiliser de préférence la ponce pour obtenir une ébullition sans soubresauts.

2° Les gaz se dégageant sur la voie latérale, purger d'air la chambre à réaction par une forte ébullition de l'acétone (plus de dégagement à travers le barboteur).

3° Seulement alors, alimenter le filament et le chauffe-ballon du bouilleur sous les tensions voulues (voir l'abaque d'utilisation, figure 4, page 618). Laisser dégager le gaz sur une « voie latérale » 15 minutes au moins avant d'utiliser quantitativement le cétène. La production a en effet un temps d'induction assez long avant d'être constante, dû en particulier à l'échauffement du calorifugeage.

### Partie expérimentale.

Notre but est l'étude des réactions se produisant dans une lampe à cétène dans les conditions d'utilisation les plus favorables. Nous avons donc tout d'abord recherché les conditions du meilleur rendement de l'appareil que nous venons de décrire, c'est-à-dire que nous avons étudié l'influence des diverses variables accessibles sur la concentration en cétène des gaz sortants :

1° Nous n'avons pas pu étudier systématiquement les conséquences des variations de dimensions de la chambre à réaction, car cette étude nous aurait entraîné à la construction trop onéreuse de nombreux types d'appareils. Mais nous avons constaté, avec une lampe donnée, que le rendement est d'autant plus élevé que le filament a une forme plus ramassée. Il n'occupe, dans le modèle utilisé, que la moitié supérieure de la chambre à réaction. L'influence de la nature et de la longueur de ce filament fait l'objet du chapitre IV A (page 611).

2° On peut agir à tout instant, avec un modèle de lampe déterminé sur la pression dans l'appareil, mais, pour rester dans le domaine pratique, nous avons toujours opéré à la pression atmosphérique augmentée des quelques centimètres d'eau que représente la traversée des barboteurs, des tubulures et du compteur à gaz.

3° La puissance fournie au chauffe-ballon du bouilleur et la puissance fournie au filament ont pour effets immédiats de faire varier la quantité d'acétone vaporisée par unité de temps et la température du filament, et, par suite, la vitesse de réaction. L'étude séparée de chacune de ces deux variables ne conduit pas à des résultats intéressants et simples. En effet, la température du filament est influencée par la quantité de calories qui lui est fournie électriquement, mais également, et dans une large mesure, par les calories qui lui sont enlevées par les vapeurs d'acétone s'échauffant à son voisinage. Donc, inévitablement, la température varie lorsqu'on fait seulement varier la vaporisation horaire de l'acétone. Nous aurions pu considérer la température du filament comme un facteur intrin-

---

<sup>(20)</sup> S. DEAKIN et T. S. WILSMORE, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 1968.

sèque et étudier isolément son influence. Malheureusement, le repérage de celle-ci est très difficile et nous n'y sommes pas parvenu (voir page 606). Nous avons donc été amené à considérer, après Rice <sup>(21)</sup> et Morey <sup>(22)</sup>, les notions moins immédiates de production horaire, de pourcentage de transformation et de durée de passage de l'acétone dans la zone chaude, auxquelles nous avons ajouté celle de concentration en acétone dans la chambre à réaction. Les résultats obtenus à partir de ces grandeurs font l'objet des chapitres IV B et C (pages 613 et 614).

Pour l'utilisation pratique, un étalonnage permet de connaître le débit de la lampe et la concentration en cétène du gaz grâce aux trois seules mesures possibles à chaque instant : celles des tensions et celles des volumes de gaz autres que le cétène (absorbé) produits simultanément. Nous avons pour cela établi la forme d'un « abaque d'utilisation » de l'appareil (page 617).

Enfin, pour l'étude du mécanisme de réaction, nous avons dû analyser le gaz total sortant de l'appareil (page 619) et le liquide résiduaire du bouilleur (page 627).

Pour la clarté de l'exposé, nous avons présenté séparément, d'une part la description, la discussion et les calculs découlant des techniques utilisées, d'autre part, les tableaux de résultats numériques avec les conclusions qu'on peut en tirer.

### CHAPITRE III

#### Techniques utilisées.

A. — Détermination de la concentration en cétène dans les gaz et de la production horaire. — En dosant par absorption le cétène sortant de la lampe, en mesurant le volume des autres gaz produits dans le même temps et la durée de l'opération, on peut calculer la concentration et la production horaire en cétène.

Deux réactifs sont proposés généralement pour absorber quantitativement le cétène :

- 1° L'aniline, qui donne de l'acétanilide que l'on pèse,
- 2° la soude, qui donne de l'acétate de sodium que l'on titre en retour.

La méthode gravimétrique à l'aniline, souvent préconisée, est de beaucoup la moins commode et la moins précise; nous avons donc utilisé la méthode volumétrique, en recherchant, par le calcul des erreurs, les conditions de précision maximum.

Lorsqu'on place deux absorbeurs seulement en série, il faut appor-

---

<sup>(21)</sup> F. O. RICE, J. GREENBERG, Ch. E. WATERS et R. E. VOLLRATH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1760.

<sup>(22)</sup> G. H. MOREY, *Ind. Eng. Chem.*, 1939, 31, 1129.

ter une correction systématique au résultat obtenu : nous avons constaté que le premier barboteur retient 90 p. 100 seulement du cétène dosé et le deuxième 90 p. 100 du cétène restant, puisqu'un troisième barboteur en série, identique au deuxième, retient 0,9 à 1 p. 100 du cétène total absorbé. En admettant cette loi de variation, on calcule (progression géométrique) que la quantité de cétène réelle est 1,01 fois la quantité dosée. De plus, ce cétène non absorbé fausse la mesure du volume du gaz faite au compteur, introduisant une nouvelle erreur par défaut sur la concentration réelle du cétène. Comme on le verra plus loin, celle-ci varie aux alentours de 37,5 p. 100. Nous avons donc augmenté systématiquement de 0,5 p. 100 les résultats expérimentaux bruts.

Les calculs d'erreurs montrent que l'erreur relative sur la concentration en cétène est inférieure à 1,7 p. 100, soit une erreur absolue  $\Delta X$  inférieure à 0,7 p. 100.

B. — Détermination de la vaporisation horaire, calculs du pourcentage de transformation, de la concentration et de la durée de passage de l'acétone dans la chambre à réaction. — Dans un temps donné, la quantité d'acétone vaporisée est égale à la somme des quantités transformée, rétrogradée et entraînée (\*).

Pour calculer la *quantité transformée*, nous avons dû anticiper en admettant exact le calcul du rendement donné page 599 (voir la justification, p. 623). Alors, connaissant le rendement  $\rho$  p. 100, on écrit :

$$\frac{\text{acétone transformée (en ml)}}{\text{(en ml)}} = \frac{\text{cétène produit (en moles)}}{\text{(en moles)}} \times \frac{100}{\rho \text{ p. 100}} \times 73,5$$

(73,5 = volume molaire de l'acétone en ml).

La *quantité rétrogradée* est mesurée, en fonction du temps, par prélèvement au bas du siphon S.

La *quantité entraînée* est seulement estimée : des essais séparés (par condensation dans la neige carbonique, ou par absorption dans le premier barboteur — mesures concordantes) nous ont montré qu'elle est voisine de la moitié de la quantité d'acétone décomposée. Ce n'est, en pratique, qu'une correction assez faible.

D'autre part, la construction graphique de la droite :

$$\text{quantité vaporisée} = f(\text{puissance fournie au chauffe-ballon})$$

permet la détermination de la quantité d'acétone vaporisée avec une bonne précision (nous l'estimons supérieure à 1 p. 100).

---

(\*) Nous avons effectué dans un cas, le calcul « thermique » de la quantité vaporisée. La concordance avec la méthode exposée est satisfaisante.



Le rapport  $\frac{\text{quantité d'acétone transformée}}{\text{quantité d'acétone vaporisée}} \times 100$

définit le « pourcentage de transformation » à chaque passage d'une mole d'acétone sur le filament. Il est déterminé avec une précision de l'ordre de 2 p. 100. On verra plus loin l'importance de son influence sur le rendement (page 614).

A partir de cette notion pratique de pourcentage de transformation, on peut calculer :

1° La concentration en acétone dans la chambre à réaction. En négligeant dans le calcul les quantités de radicaux libres présentes à chaque instant, on obtient la formule suivante, exprimée en fonction de la concentration en cétène des gaz X, du pourcentage de transformation  $\tau$  et du rendement p. 100  $\rho$  :

Concentration p. 100 en acétone dans la chambre à réaction :

$$[A] \text{ p. 100} = 100. \frac{100 - \tau}{100 + \tau \left( \frac{10^4}{\rho X} - 1 \right)} \quad (*)$$

2° Une valeur très approximative de la durée de passage des gaz dans la chambre à réaction, à condition de connaître la température moyenne de celle-ci.

Le facteur effectivement intéressant à connaître est la durée de séjour d'une molécule d'acétone dans la zone chaude où il y a réaction. La nature de l'appareil ne permet pas de détermination exacte. Nous pensons cependant que les nombres représentant la durée de passage doivent être grossièrement proportionnels à ceux

(\*) Eléments de calcul de la concentration en acétone dans la chambre à réaction. On écrit :

$$[\text{Acétone}] = \frac{\text{nombre de molécules d'acétone}}{\text{nombre total de molécules}}$$

dans un temps, un volume et à une température donnés :

$$[\text{Acétone}] = 1 \text{ lorsqu'il n'y a pas de transformation}$$

$$[\text{Acétone}] = \frac{\text{acétone vaporisée} - \text{acétone transformée}}{\text{acétone vaporisée} - \text{acétone transformée} + \text{moles produites}}$$

puis on exprime chacune des quantités d'acétone en fonction de X,  $\rho$  et  $\tau$ .

A la précision des mesures, on peut confondre  $\rho$  avec son expression empirique moyenne (voir chapitre IV, E).  $\rho = 2(X + 2)$ , et l'on a finalement l'expression utilisée dans les calculs numériques :

$$[\text{Acétone}] \text{ p. 100} = 100. \frac{100 - \tau}{100 + \tau \left[ \frac{10^4}{X(X + 2)} - 1 \right]}$$

représentant la durée de réaction, la constante de proportionnalité n'étant pas accessible.

Tous calculs faits, on obtient la formule suivante, valable pour l'appareil que nous avons utilisé (volume utile de la chambre à réaction : 0,3 l, température moyenne estimée de celle-ci : 550°) :

$$\text{durée de passage (en s.)} = \frac{1200}{v}$$

$v$  étant le volume en ml d'acétone liquide vaporisée par heure.

C. — Essai de détermination de la température du filament. — La lampe fonctionne avec une production appréciable lorsque le filament atteint le rouge très sombre, soit 600° environ, et on constate que, pour un même filament et une même quantité d'acétone vaporisée par unité de temps, la production en cétène varie considérablement avec la tension appliquée. Or les seules courbes susceptibles d'être reproductibles et indépendantes de la lampe utilisée sont celles représentant le débit en cétène et la composition des gaz en fonction de la température ; en effet, la température dépend, non seulement de la tension, mais également de bien d'autres facteurs variant avec chaque lampe : longueur, résistance, disposition du filament, etc... D'où l'intérêt de la détermination expérimentale précise de la température.

Cette détermination ne peut être faite qu'en fonctionnement, car l'équilibre thermique réalisé est « dynamique » et dépend beaucoup d'autres facteurs inhérents à la lampe, tels que l'élimination des calories par les vapeurs d'acétone, par rayonnement, par la réaction, etc.

On peut procéder par mesure de :

- a) une force électromotrice : emploi d'un thermo-couple,
- b) une brillance : emploi d'un pyromètre optique,
- c) la variation de la résistance du filament : emploi d'un pont de Thomson.

Les deux premières méthodes donnent « des chiffres », mais il est impossible de dire à quelles températures exactes ils correspondent. En effet, le filament, dont le diamètre n'est que de 40/100 mm, n'est pas spiralé assez régulièrement pour que tous ses points soient à la même température et, de plus, sa capacité calorifique est très faible et sa brillance irrégulière par suite de dépôts charbonneux par endroits.

Quant à la mesure de la variation de la résistance du filament, elle donnerait une valeur moyenne de sa température mais elle présente de grosses difficultés de mise en application.

Nous avons donc été conduits à utiliser la première méthode, la plus simple, et à placer au contact du filament, la soudure d'un couple platine-platine rhodié fait de fils de 6/100 mm de diamètre.

Malheureusement la soudure, que l'on ne peut fixer au filament, se déplace sur celui-ci et les mesures ne sont pas reproductibles entre deux expériences non immédiatement successives.

De plus, le température lue à chaque instant oscille irrégulièrement en fonction du temps, se déplaçant de  $\pm 30^\circ$  dans certaines expériences autour d'une position moyenne, du fait de la turbulence des gaz. Pour y remédier, il faudrait produire une veine gazeuse régulière, que l'on ne peut obtenir avec un générateur de vapeurs par ébullition. De plus, il n'est pas certain que le brusque échauffement au niveau du filament et la sortie latérale vers le réfrigérant ne créent pas une nouvelle turbulence.

Pour toutes ces raisons, les indications de température données ci-dessous n'ont qu'une valeur très limitée. Elles représentent vraisemblablement un minimum de la température du filament au point considéré.

D. — Analyse des gaz non absorbés par la soude. — Le cétène est trop réactif pour pouvoir être dosé exactement sur la cuve à mercure, et à plus forte raison, sur la cuve à eau. Il faut donc l'absorber avant de recueillir le mélange gazeux destiné à l'analyse et le doser séparément (voir paragraphe A). Le montage de la figure 2 permet de

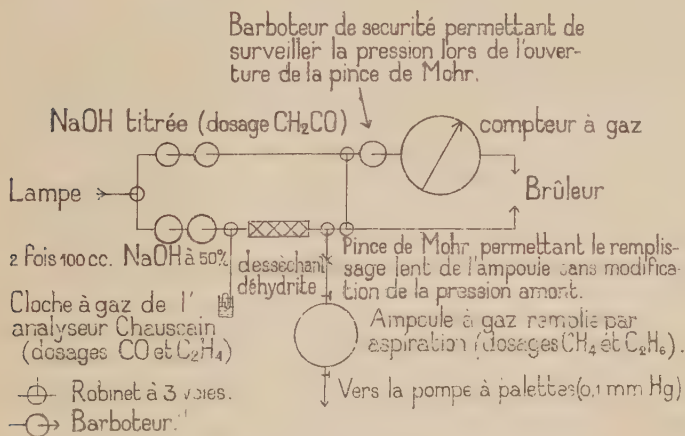


Fig. 2.

doser le cétène, d'effectuer simultanément les prélèvements sur le gaz non absorbé en vue de l'analyser et également de contrôler la régularité du débit au cours de chaque opération.

**Déterminations de l'oxyde de carbone et de l'éthylène.** — Pour le dosage de ces deux gaz, nous avons utilisé un analyseur de Chaussain <sup>(23)</sup>. La prise pour dosage est de 10 cm<sup>3</sup> environ, la burette graduée en 1/50 cm<sup>3</sup>. Le liquide de déplacement est la solution de Kobe <sup>(24)</sup> : SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> = 20 p. 100, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> libre : 5 p. 100. Les solutions absorbantes sont :

— pour l'oxygène (test négatif vérifiant que la prise d'essai est correcte) : pyrogallol,

— pour l'éthylène : une solution saturée en brome et bromure de potassium diluée ensuite avec de la solution de Kobe jusqu'à avoir une teneur en brome de 1 p. 100,

— pour l'oxyde de carbone : la solution de sulfate cuivreux-β naphthol de Lebeau et Bedel (voir <sup>25</sup>). Seule cette solution nous a donné des résultats exacts avec des mélanges oxyde de carbone-éthylène-air synthétiques. Le chlorure cuivreux neutre laisse après barbotages répétés environ 1 p. 100 d'oxyde de carbone.

L'erreur absolue des analyses est de 0,5 p. 100. Il en résulte pour les concentrations moyennes trouvées pour l'oxyde de carbone (soit Y = 10 p. 100) et l'éthylène (soit Z = 4 p. 100) dans le gaz contenant le cétène, des erreurs ΔY et ΔZ inférieures à 0,5 p. 100.

**Détermination du méthane et de l'éthane.** — Les résultats des dosages de l'oxyde de carbone et de l'éthylène (voir page 620) permettent *a priori* de calculer, d'après la théorie faite, que dans le mélange méthane-éthane restant après absorption des autres constituants, la proportion d'éthane est en tout cas inférieure à 6 p. 100. La méthode d'analyse eudiométrique — utilisée par Ferris et Haynes <sup>(14)</sup> pour des mélanges binaires titrant 18,5 p. 100 minimum en éthane — n'est plus assez sensible, l'indétermination minimum étant dans ce cas de ± 4 p. 100 sur [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] p. 100. La microanalyse élémentaire selon Zimmermann donnerait, dans les cas où nous nous trouvons, une erreur de ± 3 p. 100 absolus sur le pourcentage d'éthane (méthode utilisée par Trotman-Dickenson et Steacie <sup>(26)</sup>).

Nous avons espéré obtenir une meilleure précision grâce à la spectrophotométrie infra-rouge, qui permet de doser séparément le méthane et l'éthane. Les déterminations ont été faites par comparaison avec une série d'étalons se rapprochant au maximum des gaz à étudier, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 112.

<sup>(23)</sup> P. CHAUSSAIN (sans publication). Etablissements Hermann-Moritz, 40, rue Pascal Paris, 13<sup>e</sup>.

<sup>(24)</sup> K. A. KOBE et F. H. KENTON, *Ind. Eng. Chem.* (Anal. édit.), 1937, 10, 76.

<sup>(25)</sup> H. GUÉRIN, *Traité de manipulation et d'analyse des gaz*. Masson, 1952.

<sup>(26)</sup> A. F. TROTMAN-DICKENSON et E. W. R. STEACIE, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1097.

PRÉPARATION DES MÉLANGES ÉTALONS. — Les mélanges d'étalonnage (tableau II) ont été réalisés directement dans la cellule du spectromètre avec un appareil simple, étanche que l'on vide et remplit successivement de chacun des composants sous la pression partielle voulue (voir justification des compositions des étalons, page 626). La pression totale est toujours de 700 mm (pour ne jamais avoir à créer une surpression par rapport à l'atmosphère). Le liquide de déplace-

TABLEAU II

*Composition des mélanges d'étalonnage.*

Constituants	1	2	3	4	5	6
CH <sub>4</sub> p. 100. . .	82,5	80	77,5	75,5	73,5	71,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> » . .	1	2	3	3,5	4	4,5
CO » . .	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5	16
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> » . .	5	5,5	6	6,5	7	8

ment utilisé est le phtalate d'éthyle, dissolvant très peu le méthane et présentant une très faible tension de vapeur.

Le méthane et l'éthane sont secs du fait de leur origine (voir préparation <sup>(27)</sup>). L'oxyde de carbone (obtenu à partir de formiate de sodium et d'acide sulfurique) et l'éthylène (obtenu par déshydratation catalytique de l'éthanol) sont séchés sur déhydrite granulée.

OBTENTION DES SPECTRES ET DOSAGES. — Les spectres sont effectués sur une cuve étanche de 10 cm avec fenêtres en chlorure de sodium, sous 700 mm Hg de pression :

— pour le méthane, on enregistre la transmission au maximum d'absorption situé vers  $1\,307\text{ cm}^{-1}$ , avec une fente de  $470\text{ }\mu$ , en développant lentement ;

— pour l'éthane, on enregistre la transmission vers  $826\text{ cm}^{-1}$ , avec une fente de  $400\text{ }\mu$ , en développant à vitesse moyenne.

Dans les deux cas, la transmission de la cellule vide, est largement supérieure à la limite enregistrable.

On construit les diagrammes d'étalonnage en portant en abscisses les concentrations, et en ordonnées les logarithmes des transmissions

<sup>(27)</sup> A. GIBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 619.



mesurées en millimètres sur le spectre enregistré. Si les corps suivent la loi de Beer, on doit obtenir des droites, ce qui se vérifie, même pour le méthane, à la précision des mesures et dans les étroites zones de concentrations étudiées.

Les gaz à analyser, débarrassés de cétène et séchés (voir fig. 2), sont étudiés dans la même cellule; on déduit leurs concentrations de la mesure des transmissions.

Si l'on effectue toutes les mesures en quelques jours, les piles de l'enregistreur n'ont pas varié et la reproductibilité est bonne. La précision globale des dosages est de l'ordre de 2 p. 100 absolus. Les concentrations  $V = [\text{CH}_4]$  p. 100 et  $T = [\text{C}_2\text{H}_6]$  p. 100 sont déterminées à  $\pm 1,5$  p. 100 près.

*Remarque.* — Le méthane présente des anomalies du point de vue spectroscopique. Son dosage exact nécessiterait une étude plus détaillée que la nôtre (voir cette étude <sup>(28)</sup>). En particulier, la nature et la concentration des autres constituants d'un mélange contenant du méthane influe considérablement sur l'absorption propre de celui-ci, même si ces autres gaz sont parfaitement transparents dans la zone de fréquences étudiée (communication de M. A. Cornu). La précision des dosages de méthane est donc inférieure à celle des mesures, puisqu'à chaque mélange inconnu ne correspond pas exactement un étalon, mais que ceux-ci sont seulement « au voisinage » de la composition à déterminer, dans chaque cas.

Toutefois, des mélanges ternaires, obtenus par remplacement de la somme des quantités d'oxyde de carbone et d'éthylène par une même quantité d'air, donnent des transmissions bien voisines de celles obtenues avec les mélanges du tableau II. De même le cétène, qui n'absorbe pas, à l'état gazeux dans la zone de  $1307\text{ cm}^{-1}$  <sup>(29 et 30)</sup>, n'influe pas, à l'état de traces, sur l'absorption du méthane.

En résumé, d'après ce que nous avons constaté et les informations que nous avons reçues, on peut conclure que la méthode comparative utilisée n'est absolument pas susceptible de généralisation, ce qui en limite grandement l'intérêt. De plus, comme on le verra, les résultats obtenus (chapitre IV, E 3°) ne sont pas satisfaisants.

D'ailleurs, couramment, dans les mélanges riches en méthane ( $\text{CH}_4$  de 75 à 80 p. 100), celui-ci est simplement déterminé par différence.

---

<sup>(28)</sup> A. CORNU, *C. R. 3<sup>e</sup> Congrès mondial du pétrole*, 1951, Section IV, 105.

<sup>(29)</sup> H. GERSHINOWITZ et E. B. WILSON Jr. *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 500.

<sup>(30)</sup> W. R. HARP Jr. et R. S. RASMUSSEN, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 778.

## CHAPITRE IV

## Résultats.

A. — Influence de la nature et de la longueur du filament. — Sur les différentes lampes à cétène décrites dans la littérature on trouve employés des filaments de platine, tungstène, nickel, fer et chromel A (Ni : 80 p. 100 — Cr 20 p. 100).

Les comparaisons, du point de vue du rendement, sont impossibles car :

1° les méthodes de détermination du rendement sont généralement trop grossières pour en tirer des conclusions valables ;

2° aucun des auteurs ne mentionne le pourcentage de transformation dans son appareil ; comme on le verra plus loin, c'est le facteur qui a la plus forte influence sur le rendement.

Seuls Ott et ses collaborateurs<sup>(1)</sup> ont comparé, dans des conditions probablement identiques, des filaments de fer, nickel et tungstène, qui donnent respectivement des rendements de 5 à 7 p. 100, 12 p. 100 et 50 p. 100.

Nous avons utilisé des filaments en alliage ferritique (Fer-Chrome-Aluminium) et en nichrome (R. N. C. 3 des aciéries d'Imphy-chromel A). Le premier donne très rapidement d'abondantes aiguilles de charbon, court-circuitant les spires et provenant sans doute d'une abondante décomposition du cétène suivant l'équation IV (page 595). Le nichrome, par contre, ne présente pas cet inconvénient. D'autre part, pour fixer le filament aux conducteurs en tungstène amenant le courant, nous avons utilisé des serre-fils en nickel et en laiton. Ceux en nickel provoquent la formation rapide de très importants dépôts de charbon se détachant facilement et dangereux pour le filament placé au-dessous. Par contre, sur des serre-fils en laiton, le dépôt ne se fait que très lentement et est bien adhérent.

Les discussions sur l'influence de catalyseurs variés sur la décomposition de l'acétone sont nombreuses et peu concluantes (voir<sup>(2)</sup>). Des observations fragmentaires qui précèdent, il semblerait que l'on puisse conclure à une action catalytique de certains métaux, non sur l'acétone, mais sur le cétène, suivant l'équation :



Morey<sup>(22)</sup> arrive également à cette conclusion, dans son étude de la pyrogénéation de l'acétone dans un tube en cuivre. Selon certains brevets qu'il cite, seul le cuivre serait sans action sur le cétène. Vampée et Grard<sup>(17)</sup> ont aussi observé un effet de paroi dans leur étude du mécanisme de photolyse du cétène.

Avec un fil de nichrome, pour dissocier l'action catalytique de l'effet purement thermique, il faudrait comparer les rendements de la lampe avec deux filaments de même section, ayant des surfaces différentes, par exemple cylindrique et en ruban plat. Nous ne l'avons pas fait.

*En définitive*, nous nous sommes arrêtés au *nichrome* et nous avons étudié l'influence de la longueur d'un filament de section constante : 40/100 mm.

Pour cette étude, les facteurs qui ont été fixés arbitrairement sont : la production horaire en cétène et le pourcentage de transformation.

La production horaire choisie de 0,5 mole représente une moyenne pour l'appareil. Elle est obtenue à peu près égale dans chaque expérience par des essais successifs, en faisant varier la tension au filament.

Le pourcentage de transformation est reproductible d'une expérience à l'autre, si l'on chauffe le bouilleur de la même façon. En effet :

$$\tau = \frac{\text{cétène formé} \times \frac{1}{\rho}}{\text{acétone refluee} + \text{cétène formé} \times \frac{1}{\rho} + \text{acétone entraînée}}$$

(voir page 604). Le rendement  $\rho$  est la seule variable, or sa variation

TABLEAU III

*Influence de la longueur du filament sur la concentration en cétène des gaz sortant de la lampe.*

Longueur du filament (en m)	Puissance au filament (en W)	Concentration en cétène p. 100	
1,0	310	35,9	<i>Filament</i> : RNC-3 de 40/100 mm de diamètre, spirale étirée sur 50 cm en 6 tronçons égaux. <i>Puissance fournie au bouilleur</i> : $300 \pm 6$ W, soit $2,20 \pm 0,05$ l/heure vaporisés. <i>Production horaire en cétène</i> : $0,49 \pm 0,05$ mole (sur exp. de 12 mn). <i>Pourcentage de transformation de l'acétone</i> : $2,1 \pm 0,2$ p. 100. <i>Remarques</i> : 1° le terme correctif ne représente pas les erreurs, mais les écarts extrêmes à la moyenne des 6 expériences citées. 2° les valeurs de $\text{CH}_2\text{CO}$ p. 100 sont corrigées suivant les remarques du chapitre III, A (page 604).
1,5	342	36,7	
2,0	368	37,5	
2,5	386	38,5	
3,0	420	39,3	
3,5	453	40,6	

est du même ordre de grandeur que la précision des mesures sur le pourcentage de transformation.

Le tableau III donne les résultats obtenus. Nous nous sommes

limités à 3,5 m à cause de l'encombrement et du rapprochement des spires du filament. Celui-ci est spiralé par enroulement sur une tige filetée de diamètre 4 mm jusqu'à 2,5 m et de diamètre 5 mm pour 3 m et 3,5 m. Le rendement chimique croît régulièrement avec la longueur du filament, mais on constate que le « rendement électrique » décroît, c'est-à-dire que le nombre de kilowatts-heure nécessaires à la production d'une mole de cétène croît lorsque le nombre de moles d'acétone nécessaires à cette même production décroît.

Nous avons par la suite effectué toute l'étude de l'appareil avec un filament de 3,5 m.

B. — Variation du débit horaire en cétène (la méthode de détermination du débit a été exposée page 603). — Nous avons étudié la variation de la production horaire en cétène en fixant la longueur du filament (3,5 m) et le pourcentage de transformation. La production varie avec la température du filament, donc avec la tension qui lui est fournie. Il faut faire varier également la tension au chauffe-ballon pour maintenir le pourcentage de transformation constant, puisque la quantité d'acétone transformée par unité de temps varie en même temps que la quantité de cétène produite. Une certaine habitude de l'appareil permet d'appliquer les tensions convenables sans faire de trop longs tâtonnements. Le transformateur utilisé pour fournir ces puissances ne pouvant varier que par 2 V à la fois, il n'est pas possible d'obtenir, à chaque expérience, exactement le pourcentage de transformation voulu ; nous avons pris les valeurs se rapprochant le plus de nombres fixés à l'avance.

Le tableau IV donne les résultats obtenus pour deux pourcentages de transformation :  $\tau = 3,1 \pm 0,2$  et  $\tau = 5,3 \pm 0,2$ .

Si l'on se souvient que la concentration en cétène est déterminée à  $\pm 0,7$  p. 100 près, on voit qu'elle est à peu près indépendante de la production horaire, fléchissant seulement aux forts débits (0,7 mole/heure et plus) et ceci, quel que soit le pourcentage de transformation. Elle est aussi indépendante de la durée de passage de l'acétone dans la chambre à réaction, où il doit donc se réaliser très rapidement un équilibre dynamique.

Ces conclusions confirment celles de Rice <sup>(21)</sup> et Morey <sup>(22)</sup> sur le même sujet, bien qu'ils aient utilisé des appareils différents.

Par contre, la croissance du débit en cétène avec la température est extrêmement rapide (0,15 mole/heure de plus par 10°). Pour les raisons exposées précédemment (incertitude sur la valeur des nombres obtenus, voir page 607) nous ne pouvons pas en tirer de conclusions absolues.

TABLEAU IV =  $[\text{CH}_2=\text{CO}]$  p. 100 =  $f$  (production horaire)

Numéro des expériences	Tensions aux bornes (en V)		Température du filament ( <i>b</i> )	Pourcentage de transformation de l'acétone	Production horaire en cétène (en moles)	Concentration en cétène dans les gaz (p. 100)	Durée de passage (en secondes) ( <i>c</i> )
	Du chauffe- ballon du bouilleur ( <i>a</i> )	Du filament ( <i>a</i> )					
1	121	132	805 $\pm$ 12°	3,22	1,03	36,8	0,39
2	111,5	125	738 $\pm$ 12°	2,92	0,815	38,2	0,45
3	92	113,5	722 $\pm$ 8°	2,92	0,59	38,8	0,69
4	85,5	108	728 $\pm$ 8°	2,93	0,455	39,5	0,83
5	82	105	730 $\pm$ 6°	3,34	0,43	39,7	1,06
6	64,5	96,5	702 $\pm$ 7°	3,02	0,26	39,4	1,52
7	61	94	704 $\pm$ 9°	3,30	0,25	38,5	1,68
8	90	118	—	5,05	0,81	35,5	0,74
9	77	109,5	703 $\pm$ 6°	5,31	0,62	36,6	1,03
10	63	100,5	673 $\pm$ 6°	5,38	0,435	37,0	1,53
11	53,5	95	—	5,35	0,29	37,2	2,40
12	49	90,5	688 $\pm$ 6°	5,35	0,245	37,0	2,67

*a*) Les résistances moyennes : 35,5  $\Omega$  pour le chauffe-ballon et 30,2  $\Omega$  pour le filament (connexions comprises) permettent de calculer les puissances fournies.

*b*) Le 2° terme représente les écarts moyens, et non extrêmes, sur 20 pointages, autour de la valeur moyenne donnée.

*c*) Calculée à partir des valeurs, non données ici, de la quantité d'acétone vaporisée, suivant la formule donnée page 606 :

$$\text{durée} = \frac{1200}{\text{acétone vaporisée (ml/heure)}}.$$

C. — Variation du pourcentage de transformation. — Le pourcentage de transformation est donné par le rapport :

$$100 \times \frac{\text{quantité d'acétone transformée}}{\text{quantité d'acétone vaporisée}} \quad (\text{voir page 605})$$

Nous avons cru devoir fixer la production horaire. Pour cela, il faut faire varier simultanément la puissance fournie au filament et la puissance fournie au bouilleur puisqu'une variation de la quantité d'acétone traversant la chambre à réaction entraîne une variation en sens inverse de la température, donc de la production horaire.

Pour deux séries d'expériences correspondant à des productions



horaires de l'ordre de 0,60 et 0,25 mole, nous avons obtenu les résultats reportés dans le tableau V.

TABLEAU V

*Influence du pourcentage de transformation de l'acétone sur la concentration en cétène dans les gaz.*

Numéro des expériences (a)	Voltages aux bornes (en V)		Production horaire (en moles)	Température du filament	Pourcentage de transformation	Concentration des gaz en cétène (p. 100)	[Acétone] p. 100 dans la chambre à réaction (b)
	Du chauffe-ballon du bouilleur	Du filament					
13	124	124	0,62	758 ± 20°	1,81	40,0	95
14	117	121,5	0,60	—	1,99	39,7	94
15	105	119	0,655	747 ± 8°	2,61	39,4	92
3	92	113,5	0,59	722 ± 8°	3,20	38,8	90
16	88	113	0,61	755 ± 13°	3,68	38,1	90
17	82	111	0,63	763 ± 5°	4,57	37,3	86
9	77	109,5	0,625	713 ± 6°	5,31	36,6	83
18	93,5	108,5	0,26	676 ± 10°	1,31	42,3	97
19	97	107	0,25	—	1,42	41,2	97
20	73	100	0,23	691 ± 5°	2,02	39,6	94
6	64,5	96,5	0,26	702 ± 7°	3,02	39,4	91
7	61	94	0,25	704 ± 9°	3,20	38,2	90
21	57,5	94	0,25	—	3,62	38,2	89
12	49	90,5	0,245	688 ± 6°	5,35	37,0	83
22	117,5	119	0,41	—	1,22	43,7	97
23	55	96,5	0,40	—	6,61	36,1	86
24	51	94	0,34	—	7,88	34,4	79

(a) Les numéros correspondants dans les divers tableaux représentent la même expérience.  
 (b) Calculée suivant la formule de la note page 605 :

$$[A] \text{ p. 100} = \frac{100 - \tau}{100 + \tau \left[ \frac{10^4}{2X(X+2)} - 1 \right]}$$

X étant la concentration en cétène.

Une série d'expériences faites avec un filament de 2 m donne des résultats analogues, les concentrations étant toutefois « décalées » du fait de l'influence de la longueur du filament, que nous avons déjà vue.

Il nous aurait été difficile d'étudier l'influence de pourcentages de transformation plus faibles ou plus forts que les extrêmes données dans le tableau V : l'obtention de très petits pourcentages exigerait en effet un survoltage considérable du chauffe-ballon (construit pour 110 V); quant aux forts pourcentages de transformation, ils provoqueraient un échauffement trop important de la chambre à réaction et, en particulier du rodage supérieur, du fait de la faible élimination de calories par les vapeurs d'acétone (déjà, pour  $\tau = 7,8$ , on mesure  $410^\circ$  entre la paroi extérieure de la chambre à réaction et le calorifugeage).

Si l'on représente graphiquement les variations de la concentration en cétène en fonction soit du pourcentage de transformation de l'acétone (facteur le plus directement mesuré), soit de la concentration en acétone dans la chambre à réaction (facteur ayant une signification physico-chimique réelle, mais déterminé avec moins de précision) (fig. 3), on peut tirer les conclusions suivantes :

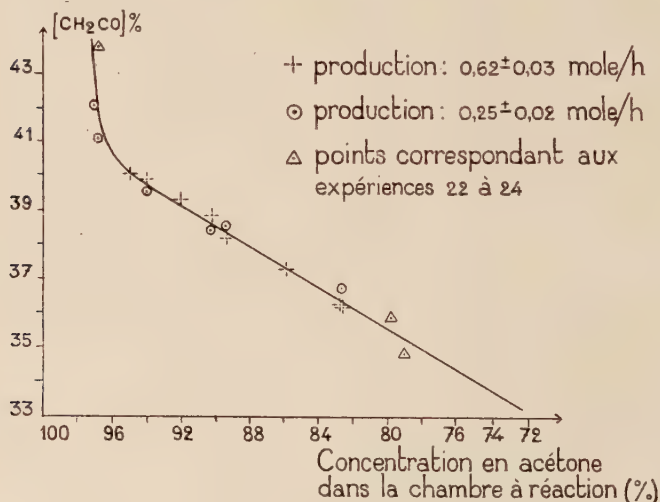


Fig. 3.

1° Les grandeurs portées en abscisses, ont une grande influence sur le rendement de l'appareil.

2° Les points correspondants aux différentes productions horaires choisies se placent sur une même courbe, ce qui confirme la conclusion du paragraphe précédent, à savoir que la vitesse de fonctionnement de l'appareil n'a aucune influence sur le rendement de la réaction. Ce résultat nous a permis d'ajouter sur le tableau V les expériences 22, 23 et 24, intéressantes par les pourcentages de trans-

formations extrêmes auxquels elles ont été faites, mais dont les productions horaires en cétène sont quelconques (comprises toutefois entre 0,2 et 0,8 mole). Ces résultats se placent effectivement sur la courbe.

3° La pente de la courbe varie brusquement pour une concentration en acétone dans la chambre à réaction de l'ordre de 95 p. 100 (fig. 3), soit 1,75 p. 100 d'acétone transformée. On verra (page 623) que c'est à partir de ce point que les calculs théoriques du chapitre premier, C, cessent d'être valables. Il y a probablement alors une modification du mécanisme de réaction, ou tout au moins de l'importance relative des différentes réactions successives.

*En résumé*, des résultats des trois paragraphes précédents, il ressort que les conditions nécessaires et suffisantes au meilleur rendement de l'appareil sont : *un filament le plus long possible, une production horaire ne dépassant pas 0,7 à 0,8 mole et une vaporisation horaire maximum de l'acétone*. Cette dernière condition a déjà été signalée par Hurd et ses collaborateurs <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup> et démontrée par Rice <sup>(21)</sup> et Morey <sup>(22)</sup>. Lorsque le pourcentage de transformation de l'acétone varie entre 30 et 5 p. 100, Morey observe une croissance approximativement linéaire du rendement, de 52 à 80 p. 100.

D. — **Abaque d'utilisation de la lampe.** — Nous avons déjà fait remarquer que les deux seules « commandes » de l'appareil sont les tensions appliquées aux bornes du filament et du chauffe-ballon du bouilleur. Pratiquement, il est donc intéressant de pouvoir connaître les tensions nécessaires à une production donnée de cétène (débit et concentration en cétène des gaz). Nous avons cherché une représentation de l'ensemble de ces éléments et nous avons obtenu un résultat inattendu et simple de la manière suivante :

1° Considérons, dans l'espace, un trièdre de référence comportant en abscisses les tensions aux bornes du chauffe-ballon du bouilleur ( $V_B$ ), en ordonnées les tensions aux bornes du filament ( $V_F$ ), et en cotes les concentrations en cétène des gaz ( $X$ ). A chaque production horaire correspond une courbe  $X = f(V_B, V_F)$ . En considérant plusieurs productions horaires, on obtient un faisceau de courbes  $X = f(V_B, V_F)$ . On constate que, aux erreurs d'expérience près (et, par les différentes déterminations graphiques, il y a de nombreux recouvrements permettant une approximation supérieure à celle des mesures) la projection sur le plan ( $OV_B, OV_F$ ) de ce faisceau de courbes (chacune d'elles étant « équiproduction ») semble être un *faisceau de droites* apparemment concourantes en un point de concentration maximum en cétène.

<sup>(31)</sup> Ch. D. HURD et W. H. TALLYN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1427.

<sup>(32)</sup> Ch. D. HURD et M. F. DULL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3427.

<sup>(33)</sup> Ch. D. HURD, A. D. SWEET et Ch. L. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55,

2° Considérons maintenant, avec les mêmes abscisses et ordonnées, un trièdre dont les cotes représentent les débits horaires en cétène (D). A chaque concentration en cétène correspond, dans l'espace, une courbe  $D = f(V_B, V_F)$ . Pour différentes concentrations, on a un faisceau de « courbes d'équiconcentration » dont la projection sur le plan  $(OV_B, OV_F)$  est encore un faisceau de droites concourantes en un point de débit nul en cétène. Ces deux faisceaux de droites se coupent et à chaque intersection les deux facteurs intéres-

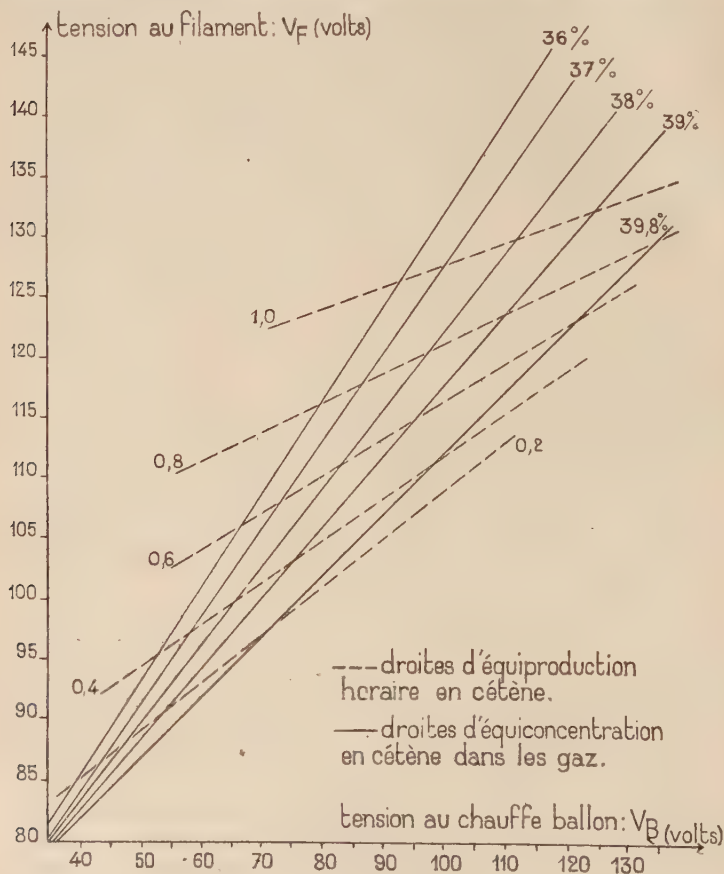


Fig. 4.

sants : production et concentration, sont définis en fonction des tensions au filament et au chauffe-ballon du bouilleur.

Nous avons construit l'abaque en  $V_B$  et  $V_F$  pour la lampe que nous avons étudiée (figure 4) avec les résultats d'une trentaine d'expériences

dont 10 de vérification. Un abaque valable pour une lampe à cétène quelconque devrait en toute rigueur être construit à partir des températures du filament et des calories fournies au bouilleur. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer la température exacte du filament, et, d'autre part, la forme de cet abaque ne serait pas évidemment simple.

*Remarques.* — 1° Pour les faibles productions horaires (0,1 à 0,3 mole), avec des concentrations relativement faibles (35 à 37 p. 100), les intersections des deux faisceaux (en considérant les courbes tracées de 1 en 1 p. 100 en concentrations et de 0,2 en 0,2 mole/heure en débits) sont rapprochées, et la précision des mesures de tension (nous avons  $\pm 1$  V) conduit à des erreurs supérieures aux écarts entre deux points voisins. Cette portion de l'abaque a donc été tracée par extrapolation. De plus, l'échelle que nous avons dû adopter pour plus de clarté est très grande par rapport à la précision des mesures de tension, en particulier pour  $V_F$ . Nous avons utilisé tous les recoupements graphiques possibles, ce qui nous a permis de déterminer l'aspect des faisceaux. Les valeurs expérimentales des vérifications ne s'écartent pas plus de  $\pm 2$  V des valeurs prévues. 2° Les lectures du compteur à gaz, en fonction du temps donnent une mesure plus précise du débit, et permettent, par des approximations successives, de connaître le débit et la concentration en cétène avec une excellente précision. En effet, soit  $X = [\text{CH}_3\text{CO}]$  p. 100, attendu d'après l'abaque,  $a$  le volume de cétène cherché et  $b$  le volume de gaz exempt de cétène mesuré au compteur dans le temps considéré, on a :  $a = b \cdot \frac{X}{100 - X}$ .

Si l'on trouve pour le cétène un débit plus fort que celui donné par l'abaque dans les conditions choisies, le pourcentage de transformation de l'acétone est plus faible que prévu, et la concentration en cétène réelle est inférieure au nombre utilisé pour calculer  $a$ . On diminue donc  $X$  légèrement et recalcule une valeur  $a'$  plus exacte que  $a$ . Ce calcul, approximatif, n'est valable que parce que la concentration en cétène varie relativement peu (de 36 à 40 p. 100 pour des vaporisations d'acétone variant du simple au triple).

3° les points de concours mentionnés pour les deux faisceaux sont en dehors des limites expérimentales permises. Un raisonnement par l'absurde montre que toutes les droites d'équiconcentration ne peuvent se couper qu'en un seul point, qui est par conséquent un point de production nulle. Le même raisonnement appliqué aux droites d'équiproduction montre que celles-ci ne peuvent se couper (on aurait alors, pour deux tensions données appliquées au filament et chauffe-ballon, plusieurs débits possibles, ce qui est absurde) et que ce ne sont donc pas des droites en réalité, mais des courbes tendues se rapprochant entre elles pour de faibles pourcentages de transformation. D'ailleurs les points expérimentaux autour des courbes d'équiproduction 0,8 et 1,0 mole/heure sont plus dispersés que les autres.

E. — **Analyses des gaz.** — *Analyse qualitative.* — Nous avons d'abord cherché à identifier tous les constituants des mélanges



gazeux formés dans la pyrolyse de l'acétone. Nous avons trouvé des oléfines, de l'oxyde de carbone et des paraffines dans un échantillon préalablement débarrassé de cétène.

Nous n'avons jamais trouvé d'hydrogène au four à oxyde de cuivre à 400°, bien que plusieurs auteurs, dont Rice <sup>(21)</sup> en signalent de petites quantités, de l'ordre de 1 p. 100.

Nous n'avons pas décelé d'oxygène au pyrogallate de potassium, ni d'acétyléniques à l'iodomercurate.

Le gaz carbonique, s'il s'en forme, est retenu en même temps que le cétène dans les barboteurs à soude, avant le prélèvement.

D'autre part, par spectrographie infra-rouge, on ne décèle que du méthane, de l'éthane, de l'oxyde de carbone et de l'éthylène, les autres constituants, s'ils existent, ne sont qu'à l'état de traces non décelables dans nos expériences. Enfin, au spectrographe de masse (\*), on observe une tache correspondant à des traces de propane (voir page 596).

**Dosages par méthodes chimiques : éthylène et oxyde de carbone** (voir méthodes page 607). — Le tableau VI réunit les résultats expérimentaux et ceux calculés par les inéquations du chapitre premier, C (page 598).

$$40 - \frac{4X}{5} \leq Y \leq 50 - X \quad \text{avec } Y = [\text{CO}] \text{ p. 100 et } X = [\text{CH}_2\text{CO}] \text{ p. 100}$$

$$0 \leq Z \leq 20 - \frac{2X}{5} \quad \text{avec } Z = [\text{C}_2\text{H}_4] \text{ p. 100.}$$

Le classement des expériences est fait par valeurs croissantes de la concentration en acétone dans la chambre à réaction. Les limites théoriques données pour Y et Z ne tiennent pas compte des erreurs expérimentales sur X.

Enfin, nous avons fait figurer les différents calculs du rendement :

$$0 \text{ p. 100} = \frac{X}{X + Y},$$

définition que nous avons adoptée, et ses limites en fonction de la concentration en cétène :

$$2X \leq 0 \text{ p. 100} \leq \frac{100X}{40 + \frac{X}{5}},$$

mais non les nombres correspondant à l'inéquation nécessaire :

$$2Y + Z \leq 100 - 2X,$$

qui est vérifiée dans tous les cas, si l'on tient compte des erreurs expérimentales sur X, Y et Z.

---

(\*) Analyse effectuée par le laboratoire de M. L. Robert, à l'Institut français du pétrole.

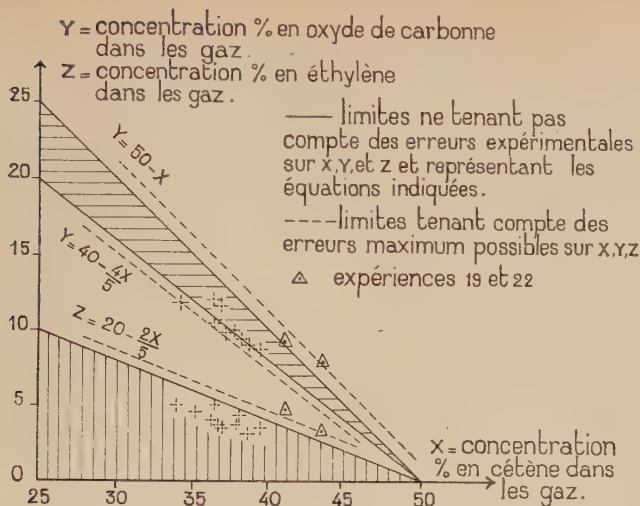


Fig. 5.

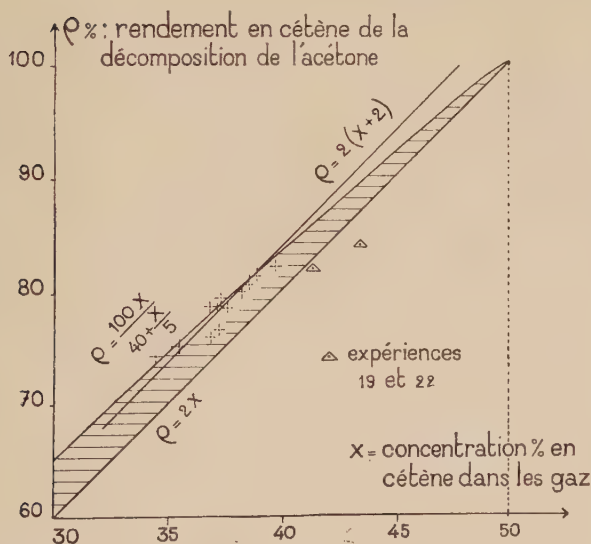


Fig. 6.

L'étude du tableau VI et des figures 5 et 6 qui schématisent les résultats théoriques et expérimentaux pour les concentrations en oxyde de carbone et en éthylène et pour le rendement montre que les

TABLEAU VI. — Résultats et conséquences des analyses de l'oxyde de carbone et de l'éthylène.

No des expériences	(2) Concentration en acétone dans la chambre à réaction	Oxyde de carbone				Éthylène			Rendement p. 100		
		(4) dosé sur le gaz exempt de cétène	(5) $Y = [\text{CO}]$ p. 100 dans le gaz total de la lampe	Limites calculées		(8) $x = \text{p. 100}$ dosé sur le gaz exempt de cétène	(9) $Z = [\text{C}_2\text{H}_4]$ p. 100 dans le gaz total de la lampe	(10) Limite calculée : $Z_M = 20 - 0,4X$	(11) Expérimentation : $\frac{X}{X+Y}$	Limites calculées	
				$Y_M = 40 - 0,8X$	$Y_M = 50 - X$					$p_M = 2X$	$p_M = \frac{40 + 0,2X}{100X}$ (13)
24	79	17,5	12,0	12,5	15,6	7,9	4,9	6,2	74	69	73,5
9	83	16,3	10,3	10,7	13,4	6,2	4,0	5,3	78	73	77,5
10	83	18,4	11,6	10,4	13,0	6,0	3,8	5,2	76	74	77,5
11	83	15,8	9,9	10,2	12,8	5,9	3,7	5,1	79	74,5	78,5
25 (a)	86	19,1	12,0	10,6	13,3	7,9	5,0	6,3	75,5	73,5	78
17	86	16,8	10,5	10,1	12,7	5,8	3,7	5,1	78	74,5	78,5
8 (a)	87	18,3	11,8	11,6	14,3	7,2	4,5	5,8	75	69	73,5
21	89	15,3	9,8	9,4	11,8	6,1	3,8	4,7	79,5	76,5	75,5
26	90	15,3	9,5	9,3	11,6	6,7	4,1	4,6	80	77	80,5
3	90	14,8	9,1	9,0	11,2	5,2	3,2	4,5	81	77,5	81
14	94	14,6	8,8	8,2	10,3	5,7	3,4	4,1	82	79,5	83
19	97	15,2	9,0	7,0	8,8	8,3	4,9	3,5	82	82,5	85,5
22	97	14,1	7,9	5,1	6,3	5,8	3,2	2,6	84,5	87,5	90

(a) Expérience n° 8 : débit en cétène : 0,81 mole/heure ; expérience n° 25 : débit : 0,77 mole/heure.

résultats expérimentaux entrent dans le cadre de la théorie, sauf pour les expériences 19 et 22.

Les résultats 19 et 22 sont intéressants, car ils prouvent qu'aux fortes concentrations en acétone dans la chambre à réaction ( $\geq 95$  p. 100) les phénomènes doivent être différents; les équations proposées ne représentent alors plus les réactions et le rendement croît moins rapidement que ne le prévoit la théorie. Ceci est probablement en relation avec l'anomalie précédemment constatée dans la variation de la concentration en cétène des gaz en fonction du pourcentage de transformation ou de la concentration en acétone dans la chambre à réaction (voir figure 3).

Enfin, l'expression théorique de la limite supérieure du rendement est en moyenne la plus proche de la valeur expérimentale. Dans tous les calculs (détermination de la quantité d'acétone transformée (page 604) et application de la formule donnant la concentration en acétone dans la chambre à réaction, note page 605) nous avons adopté la valeur empirique équivalente dans la zone étudiée et plus simple à calculer  $\rho = 2(X + 2)$ ,  $\rho$  et  $X$  étant exprimés en p. 100. Cette formule est exacte à  $\pm 1,5$  p. 100 près lorsque la théorie est satisfaite. Nous pensons que la précision de cette détermination est très largement supérieure à celle de la méthode classique consistant à déterminer séparément les quantités de cétène formé et d'acétone consommée, méthode qui amenait certains auteurs à annoncer des rendements supérieurs à 90 p. 100, avec des pourcentages de transformation eux-mêmes supérieurs à 20 p. 100.

En résumé, *dans les limites de concentration en acétone dans la chambre à réaction donnant une variation linéaire de la concentration en cétène dans les gaz sortant de la lampe, la théorie exposée au chapitre premier, C, est correctement vérifiée en ce qui concerne les concentrations en oxyde de carbone et éthylène. Comme conséquence, l'expression du rendement en fonction de la concentration en cétène est également correcte.*

**Dosages par méthodes physiques : méthane et éthane.** — Les dosages satisfaisants de l'oxyde de carbone et l'éthylène justifient les calculs théoriques des concentrations en méthane :

$$[\text{CH}_4] \text{ p. 100} = V = 300 - (5X + 6Y + Z)$$

et en éthane :

$$[\text{C}_2\text{H}_6] \text{ p. 100} = T = 4X + 5Y - 200 \text{ (voir page 598).}$$

On peut donc, en principe, accéder sans nouvelles analyses à la composition globale des mélanges gazeux.

Malheureusement, les calculs montrent qu'avec les erreurs expérimentales admises de  $\pm 0,7$  p. 100 sur le cétène et de  $\pm 0,5$  p. 100

sur l'oxyde de carbone et l'éthylène, on obtient pour V une précision de  $\pm 7$  p. 100 et pour T une précision de  $\pm 5,3$  p. 100. Il en résulte, pour la concentration T en éthane, des valeurs parfois négatives.

Une correction arbitraire peut être apportée en considérant que la somme des concentrations p. 100 des cinq constituants doit être égale à 100. Ou bien on pourrait doser l'éthane et déduire la concentration en méthane par différence à 100.

Nous avons cependant cherché, par dosages de l'éthane et du méthane, une vérification supplémentaire des calculs théoriques. Le tableau VII, suite du tableau VI, donne les résultats des analyses spectrophotométriques. Les calculs de  $V = [\text{CH}_4]$  p. 100 et  $T = [\text{C}_2\text{H}_6]$  p. 100 sont faits sans tenir compte des erreurs sur X, Y et Z, qui sont les valeurs expérimentales du tableau VI.

TABLEAU VII

Résultats des analyses de  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Numéros des expériences	Méthane			Ethane			Bilan des dosages sur les gaz exempts de cétène (a)
	$v = \text{p. 100}$ dosé sur le gaz exempt de cétène	$V = [\text{CH}_4]$ p. 100 (gaz total)	$300 -$ $(5X + 6Y + Z)$	$t = \text{p. 100}$ dosé sur le gaz exempt de cétène	$T = [\text{C}_2\text{H}_6]$ p. 100 (gaz total)	$4X + 5Y - 200$	
	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
24	78,0	51,1	51	3,7	2,4	— 2	107,1
9	83,1	52,7	51	3,8	2,4	— 2	109,4
10	85,5	53,8	42	3,6	2,3	+ 6	113,5
11	81,6	51,3	51	3,2	2,0	— 2	106,5
25	78,5	49,9	40	3,8	2,4	— 1	109,3
17	79,6	50,0	47	3,3	2,1	+ 2	105,5
8	83,3	53,7	47	4,4	2,8	+ 1	113,2
21	84,0	52,0	46	3,0	1,9	+ 2	108,9
26	79,6	49,0	47	2,9	1,8	+ 1	104,5
3	81,5	49,9	48	3,2	2,0	+ 1	104,7
14	83,4	50,3	45	3,2	1,9	+ 3	106,0
19	79,1	46,5	35	3,2	1,9	+ 10	105,8
22	83,2	46,8	29	3,7	2,1	+ 14	105,8

(a) Soit  $y + z + v + t$ , colonnes 4, 8, 14 et 17.

Si l'on exclut *a priori* les expériences 19 et 22 (voir paragraphe précédent), on remarque que seule l'expérience 10 s'écarte très sensiblement des limites théoriques.



D'autre part, nous avons effectué sur les résultats expérimentaux les calculs numériques correspondant à la note, page 599, que nous ne reproduisons pas. L'inéquation  $5V + 4T \geq 200 + X$  est toujours très largement satisfaite. L'inéquation  $5V + 6T \leq 300 - X$  est satisfaite correctement si l'on tient compte des erreurs sur  $X$ ,  $V$  et  $T$ . Seules les expériences 10 et 8 sortent des limites.

Si l'on additionne les pourcentages de gaz dosés dans le mélange exempt de cétène (colonnes 4 et 8, tableau VI, et 14 et 17, tableau VII), on obtient des bilans (colonne 20) dont la moyenne est de 107,6 p. 100, avec des écarts moyens de  $\pm 3,4$  p. 100 autour de cette valeur. La somme des erreurs expérimentales sur  $\text{CO}$  p. 100 =  $y$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  p. 100 =  $z$ ,  $\text{CH}_4$  p. 100 =  $v$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  p. 100 =  $t$  (voir pages 608 et 610) ne permet d'admettre comme exacts que des bilans compris entre 95 et 105 p. 100. On peut donc conclure qu'il y a sûrement surestimation dans les mesures de certaines concentrations.

Il nous a paru justifié d'après la concordance des valeurs théoriques et expérimentales de  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  et  $T$ , et d'après la remarque de la page 610 de reporter toute l'erreur sur le dosage du méthane (\*).

Si l'on élimine les expériences 10 et 8, on obtient un bilan moyen de 106,7 p. 100.

Retranchons donc systématiquement 6,7 p. 100 aux résultats bruts obtenus pour  $v = [\text{CH}_4]$  p. 100. Alors, tous les résultats d'analyses sont satisfaisants à tous les points de vue : bilans corrects à une précision supérieure à celle admise ( $\pm 1,8$  p. 100 sur le gaz total sortant de la lampe au lieu de 4,7 p. 100 admissible), et toutes inéquations satisfaites.

Nous avons rapproché dans le tableau VIII, les résultats finaux donnant les compositions de neuf mélanges gazeux sortant de la lampe à cétène et satisfaisant aux conditions de réalité des quatre équations chimiques représentant les décompositions simultanées de l'acétone et du cétène avec une approximation nettement supérieure aux erreurs admises.

(\*) *A posteriori*, M. A. Cornu, qui a bien voulu analyser par sa méthode très étudiée (28), un de nos mélanges, nous a fourni une justification supplémentaire : le calcul — après dosages de l'oxyde de carbone et de l'éthylène — donne un rapport  $\frac{\text{C}_2\text{H}_6 \text{ p. } 100}{\text{CH}_4 \text{ p. } 100} = 0,0417$  pour le mélange considéré ; par notre méthode, nous avions trouvé 0,0392, soit une différence de 6 p. 100 ; M. Cornu a obtenu : 0,0409, soit une différence de 2 p. 100 seulement, correspondant à la précision de sa méthode.

TABLEAU VIII

*Compositions globales de gaz de la lampe à cétène satisfaisant aux théories du chapitre premier, C.*

N° des expériences	X = [CH <sub>2</sub> CO] p. 100 (± 0,7 p. 100)	Y = [CO] p. 100 (± 0,5 p. 100)	Z = [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] p. 100 (± 0,5 p. 100)	V = [CH <sub>4</sub> ] p. 100 —	T = [C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] p. 100 (± 1,5 p. 100)
24	34,4	12,0	4,9	47,5	2,4
9	36,6	10,3	4,0	48,5	2,4
11	37,2	9,9	3,7	47	2,0
25	36,7	12,0	5,0	45,5	2,4
17	37,3	10,5	3,7	45,5	2,1
21	38,2	9,8	3,8	48	1,9
26	38,4	9,5	4,1	45	1,8
3	38,8	9,1	3,2	46	2,0
14	39,7	8,8	3,4	46	1,9
Moyennes .	37,5	10,2	4,0	46,3	2,1

Seule la concentration en méthane donnée n'est pas la valeur effectivement trouvée, mais une valeur corrigée (\*).

*Remarque.* — 1<sup>o</sup> Ce sont les valeurs moyennes données au bas du tableau VIII qui nous ont servi aux calculs numériques des erreurs (pages 608 et 610).

2<sup>o</sup> Les concentrations varient peu, dans la zone étudiée, autour de la composition moyenne, tout particulièrement pour l'éthane, dont la teneur peut être considérée comme constante aux erreurs d'expérience près.

3<sup>o</sup> Les étalonnages spectroscopiques et les dosages de méthane ont été refaits plusieurs fois. Les valeurs obtenues pour les autres constituants permettent de calculer *a priori* la zone des concentrations attendues, dans le but de faire des étalons aussi proches que possible des gaz à analyser. Or les valeurs trouvées pour la concentration en méthane sont supérieures

---

(\*) Nous avons effectué sur les résultats numériques de Ferris et Haynes <sup>(14)</sup> (les seuls, à notre connaissance, ayant dosé l'éthane), les calculs correspondants aux équations et inéquations du chapitre premier, C. Il en ressort que, pour les cinq expériences citées, faites dans des conditions extrêmement différentes des nôtres, les concentrations, X, Y, Z, V et T satisfont à toutes les inéquations imposées en admettant pour ces valeurs des erreurs expérimentales analogues aux nôtres (les auteurs ne donnent aucune indication). Toutefois, les valeurs de V et T calculées à partir de X, Y et Z sont beaucoup plus éloignées des valeurs trouvées que ne le permettent les limites d'erreurs, dans 6 cas sur 10.

aux nombres attendus, donc déduites d'une partie extrapolée de la courbe transmission =  $f([\text{CH}_4])$ . La série d'étalons utilisés finalement (tableau II, page 609) est une « demi-mesure » entre les valeurs réellement obtenues et les valeurs attendues.

F. — **Étude du liquide résiduaire.** — Ayant obtenu, par les analyses de gaz, la vérification des théories exposées au chapitre premier, nous avons cherché une confirmation par la caractérisation dans le liquide résiduaire des produits secondaires formés par interruption des chaînes. Cette étude est rendue difficile par les faibles quantités de produits à identifier.

Tout d'abord, sur une partie aliquote du résidu acétonique recueilli après production de 25 à 30 moles de cétène, nous avons dosé l'acide acétique à la soude. Ce dosage montre qu'il y a, dans les 200 ml de la solution acétonique totale, 0,8 mole d'acide acétique, soit, en volume, 23 p. 100 du résidu.

Puis, comme nous prévoyions des mélanges d'aldéhyde et de cétones nous nous sommes surtout appliqués à leur séparation : 100 ml, soit la moitié du résidu acétonique sont fractionnés après séparation du carbone provenant du filament (0,7 g), de la manière habituelle, en deux portions, acide et neutre ; la fraction neutre est distillée. Nous avons obtenu de la sorte, en dehors de résidus résineux bruns, trois liquides incolores ou à peine jaunâtres : A, B et C (voir schéma ci-dessous) :

Extraction à la soude et à l'éther. . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{fraction aqueuse aci-} \\ \text{difiée par } \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ et} \\ \text{distillée :} \end{array} \right.$	— résidu brun, insoluble, 2 g,
		— solution contenant en particulier de l'acide acétique (solut. A) ;
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{fraction étherée distil-} \\ \text{lée très soigneuse-} \\ \text{ment :} \end{array} \right.$	— acétone,
		— 4 ml passant de 57° à 102° (solut. B),
		— 4 ml passant de 185° à 205° (solut. C),
		— 3 g résidu brun.

Nous avons alors traité les trois fractions A, B et C par de la 2-4-dinitrophényl-hydrazine en excès. Chacune donne un précipité de 2-4-dinitrophénylhydrazone, que nous appellerons, par abréviation, hydrazone.

1° *Fraction A.* — L'hydrazone de A, peu abondante, rouge brique, fond, après deux recristallisations dans l'alcool, à 170° environ. Nous en avons trop peu pour poursuivre une purification par cristallisation. D'autre part, A donne des réactions d'aldéhyde au réactif de Schiff et au permanganate. Nous avons pensé au crotonaldéhyde

dont l'hydrazone pure fond à 190°. Effectivement la chromatographie sur papier suivant Meigh<sup>(34)</sup> donne, pour l'hydrazone de A le même  $R_F$  que pour celle du crotonaldéhyde développée sur une même bande de papier. Les impuretés sont : de l'hydrazone de l'acétone et de la 2-4-dinitrophénylhydrazine en excès, non élue.

2° *Fraction B.* — L'hydrazone de B, vermillon, fond à 104°-105° (hydrazones : acétone : 128°, méthyléthylcétone : 110°-111°, diacétyle : 315°). D'après le point d'ébullition de la fraction, on peut attendre : de la méthyléthylcétone ( $\theta_s = 80^\circ$ ) et du diacétyle ( $\theta_s = 88^\circ$ ) en plus d'acétone et d'eau.

Les mélanges de l'hydrazone de B avec celle de l'acétone et celle de la méthylcétone fondent entre 104°-110°.

La méthode de Meigh permet de caractériser l'acétone et la méthyléthylcétone, mais non le diacétyle.

De plus, par spectrophotométrie infra-rouge, nous avons également caractérisé sans ambiguïté la méthyléthylcétone par une bande spécifique située à 587-589  $\text{cm}^{-1}$  (17  $\mu$ ). Cette bande d'intensité moyenne, prévue par M. J. Lecomte, qui a bien voulu nous en laisser la première mise en évidence, a été obtenue sur une cuve de 1/10 mm d'épaisseur, l'optique du spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 12 C utilisé étant entièrement en bromure de cæsium.

Bien entendu, nous nous sommes assurés par la technique chromatographique que l'acétone de départ ne contenait pas de méthyléthylcétone : les dernières gouttes de distillat de 1 litre de cette acétone (passant à 57°) donnent une hydrazone fondant, brute, à 121° et non fractionnable par chromatographie de partage.

L'absence de diacétyle est confirmée par :

a) L'absence de précipité quand on traite la solution acétonique initiale concentrée à 1/2 volume par du chlorhydrate de semicarbazide; or la disemi-carbazone du diacétyle est soluble à raison de 10<sup>-3</sup> mole/litre seulement. Avec les quantités utilisées, nous pouvons assurer qu'il n'y a pas 1 ml de diacétyle dans les 200 ml d'acétone résiduaire.

b) L'absence d'irrégularité dans l'absorption de la solution B dans la zone de 4 250 Å au spectrophotomètre Beckmann, par rapport à l'absorption de l'acétone pure (le diacétyle présente en solution 10<sup>-2</sup> M une absorption notable dans cette zone).

3° *Fraction C.* — La fraction C du liquide résiduaire bout dans la zone de l'acétonylacétone (194°/754 mm d'après Knorr<sup>(35)</sup>) et 192 pour un échantillon pur dans notre appareil). Son hydrazone fond à 287°.

(34) D. F. MEIGH, *Nature*, 1952, 170, 579.

(35) L. KNORR, *Ber. chem. Gesells.*, 1900, 33, 1219.

comme celle de l'acétonylacétone pure et comme leur mélange. La littérature ((<sup>36</sup> et <sup>37</sup>) en particulier) donnant 257° à 259°, nous avons analysé le produit recristallisé dans la pyridine et séché à 200° sous 1 mm Hg. On trouve : C p. 100 : 45,61 (calc. : 45,37), H p. 100 : 4,09 (calc. : 3,80), N p. 100 : 23,78 (calc. : 23,63).

Signalons la grande insolubilité (moins de 1 p. 1000 en poids) de cette hydrazone dans le benzène, l'alcool et même le dioxane. Le point de fusion obtenu est le même après cristallisation dans la pyridine, le tétrachloréthane, le nitrobenzène et le dioxane.

Des résidus bruns obtenus, nous avons extrait, après reflux d'une suspension aqueuse avec du charbon actif, une toute petite quantité d'acide déhydracétique impur ( $\theta_F$  : 105°,  $\theta_F$  du mélange avec de l'acide pur fondant à 109° : 108°).

*En conclusion*, d'après les résultats obtenus par étude du liquide résiduaire et en considérant les quantités de cétène et d'oxyde de carbone produites, le bilan d'utilisation des 3,75 litres d'acétone mis dans la lampe au cours de l'ensemble de notre étude s'établit approximativement ainsi :

Acétone utilisée. . . . .	51 moles
Acétone non décomposée (entraînée ou restante) . .	16 moles
Cétène . . . . .	27 »
Oxyde de carbone . . . . .	7 »
Acide acétique . . . . .	0,8 mole
Carbone . . . . .	0,06 »
Acétonylacétone. . . . .	0,05 »
Méthyléthylcétone . . . . .	0,04 »
Crotonaldéhyde . . . . .	0,02 »
Acide déhydracétique. . . . .	0,005 »

Ces valeurs sont approximatives car :

1° la quantité exacte de cétène produit ne peut être connue, du fait de la technique utilisée : pendant la mise en régime de la lampe et les essais pour obtenir la production voulue, dans l'intervalle entre deux expériences consécutives et lors de la purge d'air des barboteurs, aucune mesure n'est faite, ni de temps exact, ni de débit;

2° cette analyse n'est pas complète : le liquide acétonique et acétique a une odeur ne correspondant à aucun des produits énumérés et ressemblant à celle de l'oxyde de mésityle ou de la phorone (réaction

(<sup>36</sup>) K. F. ARMSTRONG et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1650.

(<sup>37</sup>) G. MATTHIESSEN et H. HAGEDORN, *Mikrochemie*, 1941, 29, 61.



de l'acétone sur elle-même). Nous n'avons pas mis nettement en évidence ces produits, du reste sans intérêt pour l'étude de la pyrolyse de l'acétone. Enfin, le résidu brun n'a été étudié que dans le but d'en extraire de l'acide déhydracétique;

3° les quantités de cétones et aldéhyde n'ont pas été dosées exactement, mais seulement estimées, à cause de la petite quantité de mélange complexe dont nous disposions.

Si d'autres produits simples sont présents, leurs quantités n'excèdent sûrement pas 1 ou 2 centièmes de molécule, moins même, s'il s'agit de diacétyl ou d'acétylacétone (car celle-ci bout à 139° et nous n'avons obtenu aucune fraction entre 102° et 185°).

Nous avons fait figurer sur le bilan l'oxyde de carbone (calculé d'après la quantité de cétène produit et le rapport des concentrations moyennes des deux gaz dans le mélange sortant de la lampe) pour montrer l'utilisation totale des 51 moles d'acétone.

Si l'on compare la liste des produits caractérisés à celle des produits théoriquement attendus (page 596), on voit qu'ils y sont tous, sauf l'acétylacétone et le diacétyl. On trouve, en plus, de l'acide acétique et l'acétaldéhyde est obtenu sous forme de crotonaldéhyde (la pyrogénéation de l'acétaldéhyde au-dessus de 520° est un mode de formation signalé du crotonaldéhyde <sup>(38)</sup>).

La présence de 0,8 mole d'acide acétique s'explique après dosage de l'eau dans l'acétone de départ. La méthode de Fischer donne 0,5 p. 100 H<sub>2</sub>O, ce qui, dans 3,75 litres d'acétone représente 19 ml. Or, il suffit de 14,5 ml réagissant sur du cétène pour obtenir 0,8 mole d'acide acétique. On aurait pu s'attendre à trouver de l'anhydride acétique. Il est probable que la solubilité du cétène dans l'acétone n'est pas suffisante pour qu'il réagisse sur l'acide acétique en solution, car il n'y a aucune évidence de la présence d'anhydride acétique.

L'absence de diacétyl confirme les recherches de Rice <sup>(12)</sup> et de Spence et Wild <sup>(9)</sup> lorsque la décomposition se fait au-dessus de 60°C. Remarquons toutefois que le diacétyl est un produit assez instable qui, résinifié, ne se caractérise pas facilement.

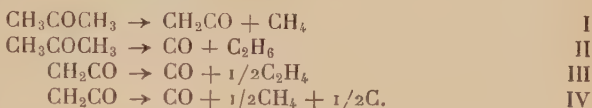
Enfin, après les remarques de la page 593 on ne peut tirer aucune conclusion des très petites quantités de produits secondaires caractérisés. Notons seulement que tous les auteurs qui ont jusqu'à maintenant recherché ces produits secondaires et conclu à leur absence ont toujours travaillé sur des quantités beaucoup plus faibles que nous. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que la méthyléthylcétone et le crotonaldéhyde en particulier, aient échappé aux investigations les plus sérieuses.

---

<sup>(38)</sup> C. J. ENGELDER, *J. phys. Chem.*, 1917, 21, 698.

## CONCLUSION

Par l'étude et la discussion des divers mécanismes de décomposition par radicaux de l'acétone et du cétène, indiqués depuis longtemps par différents auteurs, nous avons été amenés à proposer, pour la représentation des réactions se produisant dans la lampe à cétène, un ensemble de quatre équations fondamentales :



C'est sur la vérification expérimentale des conséquences quant à la composition des mélanges produits qu'a porté notre travail.

Cette vérification est bonne, à la précision des mesures faites, en ce qui concerne le cétène, l'oxyde de carbone, l'éthylène et l'éthane ; les résultats sont moins bons en ce qui concerne le méthane. Encore faut-il préciser que la production horaire du générateur doit rester inférieure à 0,7-0,8 mole et que la concentration en acétone dans la chambre à réaction ne doit pas dépasser 95 p. 100 environ.

Dans ces limites, l'ensemble des réactions est correctement schématisé par les quatre équations mentionnées ci-dessus.

En affectant ces réactions des coefficients :

$a$  = nombre de molécules se décomposant suivant l'équation I,

$b$  = nombre de molécules se décomposant suivant l'équation II,

$\alpha$  et  $\beta$  = fractions moléculaires de cétène décomposé suivant les équations III et IV,

(voir page 597), il est possible de distinguer les rendements des deux transformations successives, celle de l'acétone et celle du cétène, représentées respectivement par les couples de réactions I et II d'une part et III et IV d'autre part.

En effet :  $\frac{a}{a+b}$  définit le rendement  $\rho_1$  de la décomposition de l'acétone et  $1 - (\alpha + \beta)$  représente le rendement  $\rho_2$  de « conservation » du cétène.

Le rendement final, exprimé d'autre part en fonction de X et Y concentrations p. 100 en cétène et oxyde de carbone, s'écrit alors, en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\rho \text{ p. 100} = 100 \frac{a}{a+b} [1 - (\alpha + \beta)].$$

Ces coefficients sont calculables de deux manières, à partir des groupes de valeurs des concentrations p. 100 en cétène, oxyde de carbone et éthylène (X, Y et Z) d'une part (page 598) et d'autre part, à

partir des groupes de valeurs des concentrations en cétène, méthane et éthane (X, V et T) (page 599).

Ne pouvant faire état des valeurs incertaines de  $V = [\text{CH}_4]$  p. 100, nous avons calculé les coefficients avec les formules suivantes :

$$\begin{aligned} a_1 &= 200 - 3X - 4Y & (\Delta a_1 &= \pm 4,1) \\ a_2 &= \frac{200 + X - 4T}{5} & (\Delta a_2 &= \pm 1,4) \\ b_1 &= 4X + 5Y - 200 & (\Delta b_1 &= \pm 5,3) \\ b_2 &= T & (\Delta b_2 &= \pm 1,5) \\ \alpha &= \frac{2Z}{a} & \beta &= \frac{2[100 - (2X + 2Y + Z)]}{a} \end{aligned}$$

en prenant pour  $a$  les valeurs moyennes entre  $a_1$  et  $a_2$ , compte tenu de  $\Delta a_1$  et  $\Delta a_2$ , qui ne sont pas égaux. Enfin, nous avons pris  $b = 2$ , moyenne de T suffisamment précise par rapport aux autres déterminations.

A partir des expériences du tableau VIII, on obtient les nombres du tableau IX, où nous avons rapproché les valeurs du rendement global obtenu d'une part par la formule ci-dessus ( $\rho$  p. 100  $= 100 \times \rho_1 \times \rho_2$ ) et déjà calculé d'autre part (tableau VI, colonne 11) par la formule expérimentale  $\rho = 100 \frac{X}{X + Y}$ .

On observe que :

1° à la précision des déterminations, la concordance entre les deux valeurs du rendement global est convenable ;

2°  $a$  et  $b$  sont sensiblement constants, donc  $\rho_1$  est à peu près indépendant de la concentration en acétone dans la chambre à réaction. Les considérations théoriques développées au chapitre premier, A, sur l'avantage d'un gros excès d'acétone dans la chambre à réaction ne sont donc pas importantes, tout au moins dans la zone étudiée des concentrations en acétone ( $> 79$  p. 100), et il semble que la transformation de l'acétone soit indépendante des conditions opératoires, se faisant, de toute manière avec un excellent rendement.

*Remarques.* —  $a$ ) la constance de  $a$  et  $b$  n'est qu'une approximation, car si ces nombres étaient fixes, on aurait pour toutes les expériences un même système de 4 équations liant X, Y et T, donc pour chacune de ces concentrations, une valeur unique fixée, ce qui est contraire à l'expérience, avec les erreurs limites admises ; ces quatre équations sont :

$$\begin{aligned} a &= 200 - 3X - 4Y = \frac{200 + X - 4T}{5} \\ b &= 4X + 5Y - 200 = V \end{aligned}$$

qui donneraient, à titre indicatif, les valeurs suivantes avec :

$$a = 46 \text{ et } b = 2,$$

$$[\text{CH}_2\text{CO}] \text{ p. } 100 = 38 \quad [\text{CO}] \text{ p. } 100 = 10 \quad [\text{C}_2\text{H}_6] \text{ p. } 100 = 2,$$

$$\text{donc :} \quad [\text{CH}_4] \text{ p. } 100 + [\text{C}_2\text{H}_4] \text{ p. } 100 = 50,$$

b) à partir des coefficients  $a$  et  $b$ , on peut calculer la longueur moyenne des chaînes de décomposition de l'acétone. « Cette notion est très importante, mais mal définie car elle est susceptible de plusieurs définitions »<sup>(39)</sup>. Les différentes définitions doivent cependant donner des valeurs numériques voisines :

α) La propagation des chaînes est représentée par les deux stades suivants que nous considérons comme un seul chaînon :



Nous avons dû admettre (page 595), pour écrire les équations I et II que le stade 2 est quantitativement réalisé, de manière que les produits secondaires du radical acétonyle soient négligés. Donc le radical méthyle est le seul à engendrer des réactions secondaires (qui sont schématisées par II :  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + 2\text{CH}_3^* \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$ ) et deux méthyles sont consommés par réaction secondaire en donnant une seule molécule d'éthane. On peut par suite représenter  $r$ , rapport des « chocs utiles » au nombre total de chocs des radicaux méthyles présents à un instant donné, par la relation :

$$r = \frac{a}{a + 2b},$$

puisque chaque choc utile correspond à la formation d'une molécule de cétène. Or, la longueur moyenne  $l$  des chaînes est liée à ce rapport par la relation :

$$l = \frac{2 - r}{1 - r}$$

(Pascal<sup>(40)</sup> donne l'expression  $l = \frac{1}{1 - r}$ , équivalente lorsque  $r$  est très voisin de 1).

Numériquement, avec  $a = 46$  et  $b = 2$ , on obtient  $l = 13,5$ .

β) La méthode simple de Rice, qui consiste à admettre que la vitesse de production des radicaux méthyles initiateurs de chaînes est lente par rapport à la vitesse de propagation de ces chaînes donne :

$$l = \frac{\text{produit final caractérisant la chaîne se propageant}}{\text{produit final caractérisant la création d'une chaîne}} = \frac{a}{2b} = 11,5.$$

<sup>(39)</sup> A. A. FROST et R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley, 1953, 233.

<sup>(40)</sup> P. PASCAL, *Chimie générale*, Masson, 1950, 2, 68.

7) Enfin, Rice et Herzfeld (8) — qui considèrent chacun des stades 1 et 2 comme un maillon distinct — donnent une expression thermodynamique de la longueur des chaînes en fonction des constantes de vitesse des différents stades de la réaction globale. Numériquement, celle-ci s'écrit, en fonction de la température absolue  $T$ :  $l = 3e^{\frac{15}{2RT}}$ , 15 représentant, en kilocalories par mole, la somme des énergies d'activation  $E$  de chacune des réactions qu'ils admettent.

Le calcul de la température correspond à une chaîne de 25 maillons (moyenne des deux valeurs que nous avons calculées) donne  $\theta = 850^\circ \text{C}$ , ce qui est l'ordre de grandeur des températures obtenues pour le filament dans nos expériences.

3° Le coefficient  $\alpha$ , caractérisant l'importance de la réaction III varie peu. Par contre,  $\beta$  se rapportant à l'équation IV, varie avec la concentration en acétone dans la chambre à réaction. C'est la dilution du cétène dans le milieu réactionnel qui serait donc favorable à sa conservation, puisque nous avons montré (page 613) que la trempe des gaz n'a pas d'importance ( $\rho$  est indépendant de la vitesse de traversée de la chambre à réaction). Cette hypothèse serait vérifiable en faisant passer un courant de gaz inerte en même temps que l'acétone dans la chambre à réaction. Nous n'avons pas entrepris cette étude, car l'introduction d'un diluant créerait dans la lampe des perturbations diverses rendant bien difficiles des mesures comparatives avec des expériences sans gaz inerte. Cependant, dans une expérience bien différente, nous avons noté une amélioration du rendement en cétène de la dépolymérisation par la chaleur du dicétène par la méthode de Boese (41) (pour préparer  $\text{CH}_2\text{CO}$  en principe exempt de méthane) lorsqu'on entraîne le cétène formé par un courant d'azote à travers un four tubulaire en porcelaine à  $620^\circ$  (cf. (2)) (le cétène n'est d'ailleurs pas complètement exempt de méthane lorsqu'on opère à cette température, probablement trop élevée); or, on est ramené à un cas analogue à celui de la lampe à cétène dès l'instant où la réaction  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{CO}$  est faite.

*Remarque.* — L'importance relative de III par rapport à IV change avec le pourcentage de transformation et, sans doute, pour de forts  $\tau$ , IV est-il beaucoup plus important que III et l'on peut alors réduire avec une bonne approximation les 4 équations aux trois proposées par Ferris et Haynes (14) (note page 597), l'éthylène étant négligée.

\*  
\* \*

---

(41) A. B. BOESE JR., *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 21.



TABLEAU IX

Calculs de  $a$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  ( $b=2$ ) et leurs conséquences.

Numéros des expériences	[Acétone] p. 100 dans la chambre à réaction <sup>(1)</sup>	$a$	$\frac{2Z}{a}$	$\beta = \frac{2}{a} [100 - (2X + 2Y + Z)]$	Rendement p. 100			
					$\frac{a}{a+b}$ $p_1$ p. 100 = $\frac{a}{a+b}$ transformation de l'acétone	$p_2$ p. 100 = $100[1 - (x + \beta)]$ conservation du cétène	Global	
							$\frac{p_1}{100} \cdot \frac{p_2}{100}$	$\frac{X}{100} \frac{Y}{X+Y}$ <sup>(1)</sup>
24	79	45	0,22	0,10	95	68	64,5	74
9	83	46	0,17	0,095	95	73,5	70	78
11	83	45	0,165	0,09	95,5	74,5	71	79
25	86	45	0,22	< 0	95	78	74	75,5
17	86	46	0,16	0,03	96	81	78	78
21	89	46	0,165	0,01	96	82,5	79	79,5
26	90	4	0,18	0,005	96	81,5	78,5	80
3	90	46	0,14	0,000	96	86	82,5	81
14	94	46,5	0,145	< 0	96	85,5	82	82

<sup>(1)</sup> Colonnes reproduites du tableau VI.

En résumé, il ressort du tableau IX que seule la réaction IV :



est nettement influencée par les facteurs que nous avons pu faire varier dans la lampe à cétène. Lorsque l'importance de cette réaction est réduite au minimum, le rendement global est voisin de 80 p. 100 seulement, ce qui semble une limite pour l'appareil que nous avons construit.

Une vérification qualitative du mécanisme intime des réactions est obtenue par la caractérisation des produits secondaires prévus : propane dans le gaz, acétonylacétone, méthyl-éthylcétone et crotonaldéhyde dans le liquide résiduaire, enfin carbone solide.

D'autre part, nous avons observé l'influence favorable d'un allongement maximum du filament de la lampe à cétène, et vérifié sur cet appareil les conclusions pratiques déjà formulées pour des appareils à four :

Le débit en cétène et la durée de passage de l'acétone dans la

chambre à réaction sont sans influence sur le rendement, tant que l'on ne dépasse pas 0,7 à 0,8 mole/heure ; par conséquent, le seul facteur influent est le pourcentage de transformation de l'acétone. La croissance du rendement est régulière pour des pourcentages de transformation décroissant jusqu'à 1,5 p. 100 (ce qui correspond à une concentration en acétone dans la chambre à réaction de 95 p. 100 environ). Au delà, le mécanisme de réaction change et les conclusions données ne sont plus valables.

Pour une utilisation pratique et contrôlée du cétène, il est possible d'établir pour chaque lampe un abaque simple donnant, en fonction des tensions appliquées au filament et au chauffe-ballon du bouilleur, la production horaire et la concentration en cétène du gaz sortant de l'appareil. Un compteur placé en fin de parcours des gaz permet, par mesure des volumes non absorbés, une vérification précise à 1 p. 100 près environ de la quantité de cétène débitée. Enfin, pour le calcul du rendement, nous avons trouvé une formule empirique l'exprimant à 1,5 p. 100 près dans la zone considérée (production inférieure à 0,7-0,8 mole/heure, pourcentage de transformation supérieur à 1,5) en fonction de la concentration p. 100, en cétène dans les gaz sortant de la lampe :  $p \text{ p. 100} = 2(X + 2)$ .

*(Laboratoire de Chimie organique  
de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris).*

---

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES CUIVRE-PLATINE (\*)

Par P. ASSAYAG

## INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine et de leur oxydation par l'oxygène au moyen de mesures d'équilibres chimiques.

A notre connaissance, deux autres procédés ont été employés pour étudier les alliages métalliques. Nous citerons tout d'abord la méthode des tensions de vapeur qui, théoriquement, donne directement le potentiel chimique d'un des deux métaux dans l'alliage : elle a été utilisée avec des systèmes binaires contenant du zinc, du cadmium, du cérium ou du mercure, mais il est clair que l'on ne peut obtenir de résultats conséquents que si le métal volatil a une tension de vapeur appréciable.

La mesure de force électromotrice d'équilibre entre un alliage et un des deux métaux pur constituant l'alliage permet aussi d'atteindre le potentiel chimique de ce métal dans l'alliage puisque l'on a :

$$\mu - \mu_0 = -nFE$$

où :

$\mu$  est le potentiel chimique du métal dans l'alliage,

$\mu_0$  est le potentiel chimique du métal à l'état pur,

$n$  le nombre de coulombs qui passent,

$F$  le Faraday,

$E$  la force électromotrice.

---

(\*), Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 18 décembre 1954.

Cependant, il faut être assuré que  $E$  représente une valeur d'équilibre. Or, pour les températures faibles, il est légitime de penser avec Wagner et Engelhardt (1) que la faible mobilité des atomes dans le réseau cristallin entraîne des différences de composition entre la surface de l'alliage, qui seule détermine le potentiel, et l'alliage lui-même. Pour les hautes températures si l'on peut espérer que la diffusion est suffisante, des phénomènes complexes interviennent qui tiennent peut-être à la nature même de l'électrolyte. Comme l'a fait remarquer Oriani (2), les forces électromotrices enregistrées ne représenteraient des mesures que sur des états métastables.

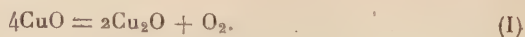
Les résultats récents de Balesdent et Dodé (3), qui ont étudié les alliages or-cuivre par des mesures d'équilibres chimiques, montrent que l'accord est loin d'être bon entre leurs mesures et celles déduites des f. é. m. surtout pour les hautes températures et les faibles concentrations en cuivre. On constate d'autre part entre les mesures de f. é. m. des différents auteurs des divergences assez sensibles.

F. Weibke et H. Matthes (4) ont, par des mesures de f. é. m., étudié les alliages cuivre-platine entre 400° et 650° C mais, d'une part ils ne disposaient que de deux alliages entre 0 et 50 p. 100 de cuivre (14 et 35,2 p. 100), d'autre part leurs résultats ne recourent pas les mesures de résistivités électriques de Schneider et Esch (5).

Nous avons nous-mêmes effectué des mesures de f. é. m. pour 6 alliages cuivre-platine de titre en cuivre variant entre 5 et 28 p. 100, et ce à 500° C. Dans le cas le plus favorable, l'écart avec les mesures de Weibke et Matthes est de 15 p. 100. En outre, pour un alliage donné, nous avons noté des différences supérieures à 10 p. 100 entre deux mesures faites dans des conditions identiques. On ne peut donc pas prétendre que la f. é. m. mesurée correspond à l'équilibre thermodynamique.

Pour atteindre les propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine, nous avons par suite jugé préférable d'utiliser une méthode calquée sur celle décrite par Chiche (6) dans son étude des oxydes de cuivre.

On sait qu'en l'absence de tout autre constituant, l'oxyde cuivrique se décompose suivant l'équation :



En présence d'un métal noble susceptible de s'allier avec lui, le potentiel chimique du cuivre est diminué de la quantité :

$$\mu - \mu_0 = RT/\ln a$$

où :

$\mu$  est le potentiel chimique du cuivre dans l'alliage,

$\mu_0$  est le potentiel chimique du cuivre à l'état pur,

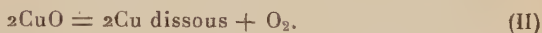
$R$  la constante des gaz,

$T$  la température absolue,

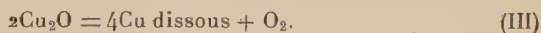
$a$  l'activité du cuivre dans l'alliage,

$\ln$  désigne le logarithme naturel.

La dissociation directe de l'oxyde de cuivre en cuivre dissous et oxygène est alors rendue possible puisque le potentiel chimique de l'oxygène est augmenté de la quantité  $-RT \ln a$  : les pressions d'équilibre d'oxygène peuvent donc être considérables, tout au moins pour les faibles valeurs de  $a$ . Nous écrirons donc la décomposition :



On pourra de même étudier la réaction :



Si  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  sont les pressions d'équilibre des réactions (I), (II) et (III) et  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  leurs constantes d'équilibre (indépendantes naturellement des phénomènes de miscibilité), on peut écrire :

$$K_1 = p_1, \quad (\text{I}')$$

$$K_2 = p_2 \cdot a^2, \quad (\text{II}')$$

$$K_3 = p_3 \cdot a^4. \quad (\text{III}')$$

La variance du système le plus général platine, cuivre, oxygène, est donnée par la formule  $V = 5 - \varphi$ ,  $\varphi$  étant le nombre de phases. Lorsque l'un des deux oxydes est en équilibre avec un alliage, les pressions et les activités sont reliées par l'une des deux relations (II') ou (III') puisque  $V = 2$ . Nous voyons d'autre part que  $V = 1$  lorsque les deux oxydes sont en équilibre avec un alliage de concentration en cuivre correspondant à une activité  $a_0$  telle que :

$$\frac{K_2}{a_0^2} = \frac{K_3}{a_0^4} = K_1.$$

Pour chaque température il existe donc un alliage en équilibre avec les deux oxydes.

Remarquons que la pression d'équilibre est alors  $p_1$ . D'une façon



plus générale, la variance sera égale à 1 dès que nous aurons apparition d'une phase nouvelle : expérimentalement, on constatera que la pression reste constante si l'on fait varier les proportions des constituants du système.

La pression d'équilibre permet de connaître la nature de l'oxyde : l'étude de la réaction (I) indique que si la pression est supérieure à  $p_1$ , on est en présence de  $\text{CuO}$  ; si elle lui est inférieure, on a affaire à  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Si nous partons de  $\text{CuO}$  et si nous enrichissons l'alliage en cuivre, la pression pour une température donnée suivra la loi (II') et décroîtra donc ; pour une concentration  $N_0$ , il y aura apparition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et la pression restera constante jusqu'à ce que tout le  $\text{CuO}$  soit transformé en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Puis la pression obéira à la relation (III').

Ainsi, tant que les pressions resteront mesurables, nous pourrons, pour une température donnée, déterminer les activités des constituants des alliages cuivre-platine de composition variable. Ceci suppose que les constantes  $K_1, K_2, K_3$ , donc les propriétés thermodynamiques des oxydes de cuivre, sont connues. Des travaux récents effectués par Chiche et Balesdent et Dodé, déjà cités, ainsi que des nouvelles données de la littérature, nous ont permis de les préciser.

## MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. DESCRIPTION

**Principe.** — Notre but étant de déterminer les pressions d'oxygène en équilibre avec un alliage de titre connu et l'un des deux oxydes de cuivre, et ceci pour un grand nombre d'alliages, nous avons utilisé une méthode permettant de faire varier de façon continue le titre de l'alliage.

Nous sommes partis d'un mélange intime d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et de platine. Par chauffage sous vide, le  $\text{CuO}$  se décompose en cuivre et oxygène, et le cuivre diffuse dans le platine pour former un alliage. En pompant l'oxygène dégagé par quantités suffisamment petites, on peut ainsi arriver à former toute une série d'alliages dont le titre se déduit immédiatement de la quantité d'oxygène extrait ; comme l'on est parti de  $\text{CuO}$  pur, à une molécule d'oxygène correspondent deux atomes de cuivre.

Lorsque le titre de l'alliage atteint  $N_0$ , l'extraction d'oxygène transforme tout le  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  ; l'étude en présence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se poursuit ensuite de la même manière.

**Préparation des produits.** — Nous avons préparé du platine en poudre par la méthode de Gilchrist et Wickers (7) : nous sommes

partis d'une capsule de platine courante ; après séparation de l'iridium nous avons précipité le platine sous forme de chloroplatinate d'ammonium qui par calcination donne du platine pur.

L'oxyde cuivrique était préalablement grillé dans un courant d'oxygène à  $800^{\circ}\text{C}$  afin de brûler toutes les matières organiques, de chasser l'eau retenue par hygroscopie et de transformer en  $\text{CuO}$  tout le  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui pouvait s'y trouver.

**Dispositif expérimental** (fig. 1). — L'ampoule à réaction, d'un volume de  $15\text{ cm}^3$  environ, est en quartz transparent. Elle est prolongée par un tube de quartz de 20 cm de long et 5 mm de diamètre. Deux capillaires latéraux font communiquer l'ampoule avec les deux appareils de mesure : un manomètre à mercure permettant des mesures allant de l'atmosphère à 20 mm de mercure ; une jauge de Mac Léod, donnant les pressions entre 20 et  $10^{-2}$  mm Hg. Le calcul du titre de l'alliage fait intervenir la quantité d'oxygène contenue dans l'appareil. Il est donc nécessaire, afin de réduire les corrections au minimum, que le volume extérieur à l'ampoule soit réduit, car sa température est mal définie entre la température de l'ampoule et la température extérieure. Nous avons dû, avant de commencer nos

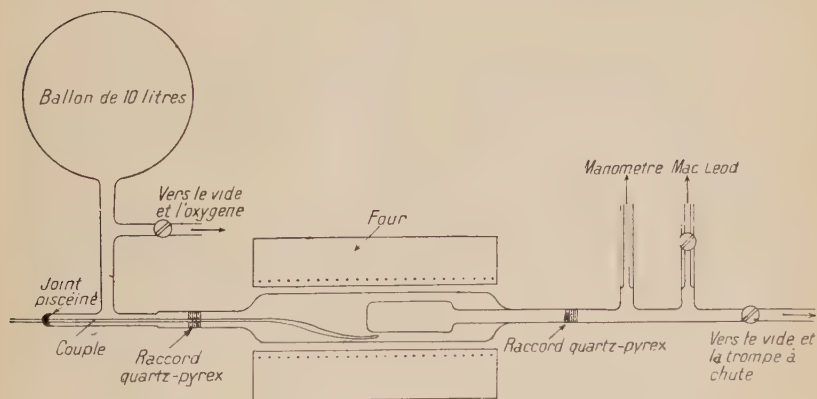


Fig. 1.

mesures, étalonner l'appareil en volumes pour les températures auxquelles il devait fonctionner. La correction de volume devient négligeable pour les pressions inférieures à 20 mm Hg.

Afin d'éviter des fuites possibles dues à la porosité du quartz, l'ampoule est entourée d'une gaine de quartz reliée par un raccord

quartz-pyrex à un ballon de 10 litres en pyrex. On fait régner dans cette enceinte une pression d'oxygène à peu près égale à celle qui existe dans l'ampoule.

Le chauffage de l'ampoule contenant les produits de réaction est assuré par un four électrique type Chevenard à régulation dilatométrique maintenant à l'intérieur de l'enceinte une température constante à 1/2 degré près. La température est repérée par un couple chromel-alumel dont la soudure chaude est placée contre l'ampoule.

Le mélange réactionnel a été soumis, avant toute mesure, à un dégazage aussi complet que possible à 450° C au moyen d'une pompe à diffusion à vapeur de mercure, et ce pendant plusieurs jours. On peut craindre à cette température un début de dissociation de l'oxyde de cuivre. On réoxyde donc, avec de l'oxygène pur et sec, à cette même température, l'oxyde cuivreux éventuellement formé. L'oxygène provient d'un petit générateur à décomposition de permanganate. Ce même générateur est relié à la gaine de quartz et au ballon de 10 litres.

L'oxygène est pompé par une trompe à chute de mercure et recueilli dans des jauges à gaz graduées en 1/10 cm<sup>3</sup>. On vérifie que le gaz recueilli est bien de l'oxygène, par absorption par une solution de pyrogallate de potassium.

### LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES STANDARD DES OXYDES DE CUIVRE

Méthode utilisée pour le calcul des équilibres. — Si  $C_p$  représente la chaleur spécifique à pression constante d'un des corps intervenant dans une réaction, la chaleur de réaction et la variation d'entropie sont données par :

$$Q = - \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

$$Q = Q_0 - \int_0^T \sum \nu_i C_{ip} dT \quad (IV)$$

$$S = \int \frac{\sum \nu_i C_{ip}}{T} dT - I \quad (V)$$

les  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques de la réaction étudiée, comptés positivement pour les corps apparaissant au second membre, négativement pour ceux disparaissant du premier membre,

les indices 0 inférieurs indiquent des valeurs à 0° K, les indices 0 supérieurs des valeurs standard (25° C),

I est une constante.

Si l'on pose (Randall (8) :

$$\Sigma = -R \ln K - \int \Sigma \nu_i C_{ip} dT + \int_0^T \frac{\Sigma \nu_i C_{ip}}{T} dT$$

$$\Sigma = \frac{-Q_0}{T} + I.$$

$\Sigma$  est une fonction linéaire de  $1/T$ . On peut donc, connaissant la droite ( $\Sigma$ ,  $1/T$ ) déterminer les valeurs standard.

En fait, comme nous connaissons avec précision les entropies, donc les constantes I relatives aux diverses réactions que nous étudions, nous calculerons les  $Q_0$  relatives à chaque température et vérifierons qu'elles sont bien constantes. Inversement, connaissant  $Q_0$  et I, nous calculerons K.

**Entropies et chaleurs spécifiques des oxydes de cuivre.** — Rappelons les formules donnant les variations de  $C_p$  (en cal/°/mole) avec T :

$$\text{O}_2 \quad C_p = 6,0954 + 3,2533 \cdot 10^{-3} T - 1,0171 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (9)$$

$$\text{Cu} \quad C_p = 5,44 + 1,462 \cdot 10^{-3} T \quad (10)$$

$$\text{Cu}_2\text{O} \quad C_p = 15,05 + 5,46 \cdot 10^{-3} T \quad (11)$$

$$\text{CuO} \quad C_p = 8,32 + 7,1 \cdot 10^{-3} T. \quad (12)$$

On connaît avec une très grande précision les entropies standard de l'oxygène et du cuivre :

$$\begin{array}{ll} \text{O}_2 & S^0 = 49,03 \pm 0,01 \text{ U. e.} \\ \text{Cu} & S^0 = 7,97 \pm 0,05 \text{ U. e.} \end{array} \quad (13)$$

De très récentes mesures de chaleurs spécifiques à basse température ont permis de préciser les valeurs d'entropies standard que Chiche a proposées (6) :

$$\text{CuO} \quad S^0 = 10,19 \pm 0,03 \text{ U. e.} \quad (14)$$

$$\text{Cu}_2\text{O} \quad S^0 = 22,44 \pm 0,07 \text{ U. e.} \quad (14)$$

**Chaleur de formation de l'oxyde cuivrique.** — Chiche a tenté d'atteindre directement les chaleurs de formation des oxydes de cuivre, en étudiant d'une part les pressions d'équilibre du système cuivre-or-oxygène et d'autre part les f. é. m. des piles Cu/CuCl/alliage (Cu-Au). Mais ces dernières mesures sont en désaccord avec la détermination des activités des alliages cuivre-or au moyen de l'équi-

libre  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{Cu}$  dissous +  $\text{SH}_2$  par Balesdent et Dodé. Bien que ces derniers n'aient que des résultats partiels, il semble qu'en combinant leurs résultats relatifs aux activités avec ceux de Chiche relatifs aux pressions d'équilibre on retrouverait pour la chaleur de formation de l'oxyde cuivrique une valeur assez proche de celle que Thomsen (15) a obtenu par des mesures calorimétriques indirectes. Nous pensons donc que cette valeur est la plus exacte et c'est celle que nous adopterons : 37 100 calories.

**Décomposition de l'oxyde cuivrique ; chaleur de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .** — Nous avons déterminé la chaleur de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par l'étude de la réaction  $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$  (I).

Nous avons repris, entre  $774^\circ\text{C}$  et la température d'eutexie des deux oxydes de cuivre ( $1076^\circ\text{C}$ ) les mesures effectuées par Chiche entre  $783^\circ\text{C}$  et  $883^\circ\text{C}$  et par Roberts et Smyth (16) entre  $915^\circ\text{C}$  et  $1080^\circ\text{C}$ . En effet, Chiche ayant opéré en présence d'or et ces derniers dans une nacelle en platine, il était bon de vérifier que le métal noble n'intervenait pas dans la réaction.

Nous avons bien constaté que l'équilibre est monovariant. Le tableau I donne le résultat de nos mesures de pressions d'oxygène. Nous avons calculé pour chaque température le  $Q_0$  correspondant. En effet, pour la réaction (I) :

TABLEAU I

$t^\circ\text{C}$ :	774	788	849	884	920	957	963	996	1 036	1 064	1 069
$p$ mm Hg.	0,53	0,70	3,78	8,40	18,02	39,4	43,7	85,7	177	291	302
$-Q_0$ :	67 902	68 157	67 993	68 083	68 170	68 139	68 192	68 109	68 075	68 011	68 129

$$\Sigma = -R \ln p_{\text{at}} + 2,9154 \ln T - 7,1133 \cdot 10^{-3} T - 0,1695 \cdot 10^{-6} T^2 = \frac{-Q_0}{T} + I,$$

avec

$$I = -37,83.$$

Nous adoptons la valeur moyenne  $Q_0 = -68\,087$ .

D'où  $Q_0 = -68\,320$ .

Cette valeur est en excellent accord avec celles déduites des résultats de Chiche ( $-68\,230$ ) et de Roberts et Smyth ( $-68\,210$ ).

Les points expérimentaux ( $\Sigma$ ,  $1/T$ ) sont bien alignés (fig. 3). Le tracé de la droite (D) qui les joint donne :

$$Q_0 = -68\,000 \quad I = -37,7.$$

L'accord avec les valeurs précédentes est donc très bon.

Nous déduisons de  $Q_0$  la chaleur de formation standard de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :

$$2Q_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = Q^0 + 4Q_{\text{CuO}}^0,$$

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = 40\,040 \text{ cal.}$$



Constantes d'équilibre relatives à la décomposition des oxydes de cuivre. — A partir des données que nous possédons sur les oxydes de cuivre nous pouvons calculer les constantes d'équilibre des deux réactions :



$$\log K_2 \text{ mm} = \frac{-16\,295}{T} + 12,68 - 0,877 \cdot 10^{-3}T - 0,037 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,169 \log T$$

$$\log K_3 \text{ mm} = \frac{-17\,687}{T} + 14,186 - 0,199 \cdot 10^{-3}T - 0,037 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,133 \log T.$$

### LES PRESSIONS D'ÉQUILIBRE DU SYSTÈME CUIVRE-PLATINE-OXYGÈNE

Nous donnons dans les tableaux qui suivent les résultats de nos mesures de pressions d'équilibre sur la dissociation des oxydes de cuivre en présence de platine. Comme la théorie le prévoit, nous obtenons des pressions très supérieures à celles des équilibres monovariants. Nous classerons les résultats en deux catégories :

**Températures supérieures à 800° C.** — La pression décroît à mesure que le titre N en cuivre augmente, jusqu'au titre  $N_0$  pour lequel la pression  $p_0$  est égale à la pression de dissociation de CuO en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Puis, lorsque tout le CuO est transformé en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la pression recommence à décroître. Le graphique ( $p$ , N) comprend donc deux branches de courbes :

pour la branche CuO, la pression suit la loi :

$$p = \frac{K_3}{a^4} \quad (\text{II}')$$

pour la branche  $\text{Cu}_2\text{O}$ , on a :

$$p = \frac{K_3}{a^4} \quad (\text{III}')$$

Les deux branches se raccordent au point ( $p_0$ ,  $N_0$ ).

**Températures inférieures à 800° C.** — La pression commence également par décroître à mesure que le titre N en cuivre augmente. On constate ensuite, toujours sur la branche CuO, que la pression reste constante dans un certain domaine de concentrations, puis recommence à décroître, redevient constante, et enfin décroît à nouveau. Puis pour un titre  $N_0$  il y a apparition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et enfin, après transformation totale de CuO en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la pression recommence à décroître en obéissant alors à la loi (III').

Sur le graphique représentant les variations de la pression avec le titre (fig. 7), le phénomène se traduit par l'existence de deux paliers.

Nous montrerons plus loin que l'existence de tels paliers constitue une preuve indiscutable de ce que la transformation ordre, désordre de la surstructure PtCu comporte un phénomène du premier ordre.

### Calcul des activités et des autres grandeurs thermodynamiques.

Les constantes  $K_2$  et  $K_3$  étant connues, l'activité  $a$  du cuivre dans l'alliage est donnée par les relations (II') ou (III'). Nous avons également indiqué les valeurs du coefficient d'activité  $\gamma = \frac{a}{N}$  et de la quantité  $RT \ln \gamma$  dont l'étude peut amener à d'utiles remarques.

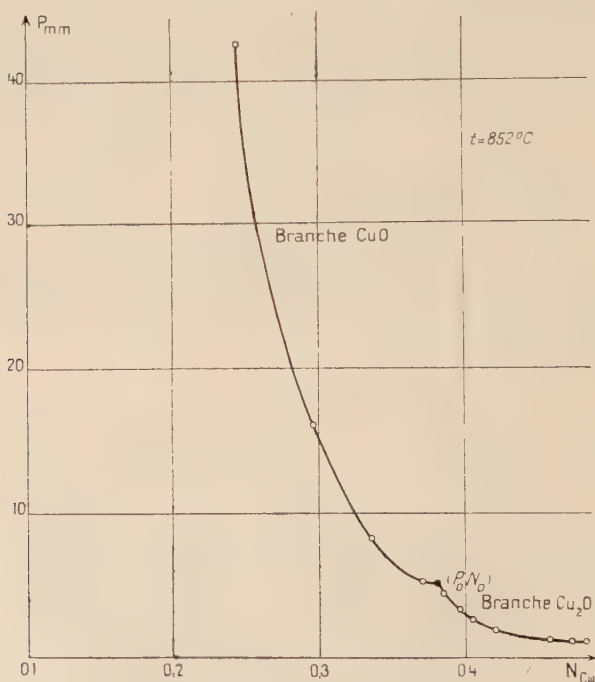


Fig. 2.

Les pressions étant déjà très fortes pour des concentrations en cuivre non négligeables, le dispositif expérimental employé ne nous a

pas permis d'effectuer de mesures pour les faibles concentrations, surtout aux températures élevées. D'autre part, étant donné les quantités d'oxyde de cuivre et de platine introduites dans l'appareil, la concentration maxima  $N_m$  en cuivre que nous pouvions atteindre était de 63,5 p. 100. Au voisinage de  $N_m$  on peut donc craindre l'existence d'un début d'hétérogénéité de concentration dans l'alliage : alors les pressions mesurées ne correspondraient plus à la concentration globale. C'est pourquoi nous avons limité nos mesures pour les concentrations voisines de 60 p. 100.

Nous donnons sur la figure 2 un exemple de variation de la pression avec la concentration ; nous avons tracé la courbe ( $p, N$ ) pour la température de 852° C. Les dimensions du graphique nous interdisent d'y faire figurer les pressions supérieures à 50 mm Hg.

**Température : 752° C.** — Branche CuO :  $K_2 = 2,26 \cdot 10^{-4}$  mm :

$N$	$p$ mm	$a$	$\gamma$	$-RT \ln \gamma$
0,085	156	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,014	8 684
0,123	49	$2,14 \cdot 10^{-3}$	0,017	8 290
0,184	15	$3,88 \cdot 10^{-3}$	0,021	7 855
0,245	6,5	$5,89 \cdot 10^{-3}$	0,024	7 588
0,296	2,65	$9,23 \cdot 10^{-3}$	0,031	7 068
0,335	1,42	$1,26 \cdot 10^{-2}$	0,037	6 680
0,369	1,16	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,037	6 680
0,403	1,16	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,034	6 850
0,43	1,16	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,032	7 000
0,47	1,12	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,030	7 147
0,51	0,97	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0,029	7 175
0,557	0,63	$1,89 \cdot 10^{-2}$	0,034	6 850
0,565	0,48	$2,16 \cdot 10^{-2}$	0,038	6 640
0,575	0,48	$2,16 \cdot 10^{-2}$	0,037	6 680
0,58	0,47	$2,19 \cdot 10^{-2}$	0,037	6 680

Branche Cu<sub>2</sub>O :  $K_3 = 1,90 \cdot 10^{-7}$  mm :

0,598	0,26	$2,92 \cdot 10^{-2}$	0,049	6 150
0,603	0,24	$3 \cdot 10^{-2}$	0,050	6 100

**Température : 778° C.** — Branche CuO :  $K_2 = 5,28 \cdot 10^{-4}$  mm :

$N$	$p$ mm	$a$	$\gamma$	$-RT \ln \gamma$
0,087	234	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,017	8 523
0,125	95	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,019	8 300
0,184	31	$4,12 \cdot 10^{-3}$	0,022	7 924
0,245	12,1	$6,59 \cdot 10^{-3}$	0,027	7 540
0,296	4,25	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0,037 <sub>5</sub>	6 850
0,335	2,20	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,046	6 421

<u>N</u>	<u>p mm</u>	<u>a</u>	<u><math>\gamma</math></u>	<u><math>-RT \ln \gamma</math></u>
0,369	1,70	1,76.10 <sup>-2</sup>	0,048	6 350
0,403	1,61	1,81.10 <sup>-2</sup>	0,045	6 474
0,43	1,61	1,81.10 <sup>-2</sup>	0,042	6 608
0,475	1,61	1,81.10 <sup>-2</sup>	0,038	6 815
0,516	1,45	1,91.10 <sup>-2</sup>	0,037	6 877
0,557	1,17	2,12.10 <sup>-2</sup>	0,038	6 815
0,56	1,04	2,25.10 <sup>-2</sup>	0,040	6 704
0,565	1,03	2,26.10 <sup>-2</sup>	0,040	6 704
0,575	1,03	2,26.10 <sup>-2</sup>	0,039	6 753
0,58	0,83	2,52.10 <sup>-2</sup>	0,043	6 546

Branche Cu<sub>2</sub>O : K<sub>3</sub> = 4,83.10<sup>-7</sup> mm :

0,598	0,43	3,25.10 <sup>-2</sup>	0,054	6 050
0,603	0,34	3, 4.10 <sup>-2</sup>	0,057	6 000

Température : 818 °C. — Branche CuO : K<sub>2</sub> = 1,80.10<sup>-3</sup> mm :

<u>N</u>	<u>p mm</u>	<u>a</u>	<u><math>\gamma</math></u>	<u><math>-RT \ln \gamma</math></u>
0,132	234	2,78.10 <sup>-3</sup>	0,021	8 374
0,186	83,4	4,65.10 <sup>-3</sup>	0,025	7 985
0,245	21,9	9,08.10 <sup>-3</sup>	0,037	7 128
0,296	7,83	1,52.10 <sup>-2</sup>	0,051	6 440
0,335	4,35	2,03.10 <sup>-2</sup>	0,060	6 081
0,369	3,25	2,35.10 <sup>-2</sup>	0,064	5 950

Branche Cu<sub>2</sub>O : K<sub>3</sub> = 1,87.10<sup>-6</sup> mm :

0,395	2,0	3,11.10 <sup>-2</sup>	0,078	5 523
0,405	1,70	3,24.10 <sup>-2</sup>	0,080	5 463
0,421	1,49	3,34.10 <sup>-2</sup>	0,079	5 483
0,458	0,98	3,73.10 <sup>-2</sup>	0,081	5 433
0,513	0,66	4,10.10 <sup>-2</sup>	0,080	5 463
0,539	0,57	4,25.10 <sup>-2</sup>	0,079	5 483

Température : 852 °C. — Branche CuO : K<sub>2</sub> = 4,75 10<sup>-3</sup> mm :

<u>N</u>	<u>p mm</u>	<u>a</u>	<u><math>\gamma</math></u>	<u><math>-RT \ln \gamma</math></u>
0,144	368	3,60.10 <sup>-3</sup>	0,025	8 200
0,189	161	5,44.10 <sup>-3</sup>	0,029	7 927
0,246	42,3	1,06.10 <sup>-2</sup>	0,043	7 027
0,296	16,2	1,71.10 <sup>-2</sup>	0,057	6 395
0,335	8,08	2,42.10 <sup>-2</sup>	0,072	5 871
0,369	5,76	2,87.10 <sup>-2</sup>	0,078	5 670

Branche  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $K_3 = 5,46 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$  :

N	p mm	a	$\gamma$	$-RT \ln \gamma$
0,383	4,47	$3,32 \cdot 10^{-2}$	0,087	5 459
0,395	3,35	$3,57 \cdot 10^{-2}$	0,090	5 372
0,405	2,72	$3,76 \cdot 10^{-2}$	0,093	5 305
0,421	2,16	$3,98 \cdot 10^{-2}$	0,095	5 264
0,458	1,43	$4,42 \cdot 10^{-2}$	0,096	5 218
0,513	0,76	$5,17 \cdot 10^{-2}$	0,101	5 141

Température :  $883^\circ\text{C}$ . — Branche  $\text{CuO}$  :  $K_2 = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$  :

N	p mm	a	$\gamma$	$-RT \ln \gamma$
0,194	265	$6,40 \cdot 10^{-3}$	0,033	7 838
0,247	79	$1,17 \cdot 10^{-2}$	0,047	7 003
0,297	29,8	$1,91 \cdot 10^{-2}$	0,064	6 296
0,335	15,12	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,080	5 799
0,369	9,95	$3,31 \cdot 10^{-2}$	0,090	5 535

Branche  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $K_3 = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$  :

0,383	7,83	$3,63 \cdot 10^{-2}$	0,095	5 408
0,395	5,95	$3,89 \cdot 10^{-2}$	0,098	5 313
0,405	4,60	$4,10 \cdot 10^{-2}$	0,101	5 255
0,427	3,60	$4,41 \cdot 10^{-2}$	0,103	5 213
0,458	1,90	$5,18 \cdot 10^{-2}$	0,113	5 007
0,483	1,28	$5,72 \cdot 10^{-2}$	0,118	4 901
0,513	0,99	$6,10 \cdot 10^{-2}$	0,119	4 891
0,568	0,63	$6,83 \cdot 10^{-2}$	0,120	4 859

Température :  $905^\circ\text{C}$ . — Branche  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $K_3 = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$  :

N	p mm	a	$\gamma$	$-RT \ln \gamma$
0,383	12,25	$3,80 \cdot 10^{-2}$	0,099	5 405
0,395	8,90	$4,02 \cdot 10^{-2}$	0,102	5 339
0,405	6,75	$4,41 \cdot 10^{-2}$	0,109	5 183
0,421	5,10	$4,73 \cdot 10^{-2}$	0,112	5 108
0,458	2,47	$5,67 \cdot 10^{-2}$	0,124	4 887
0,473	1,97	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,127	4 833
0,484	1,58	$6,34 \cdot 10^{-2}$	0,131	4 747
0,539	1,0	$7,11 \cdot 10^{-2}$	0,132	4 720



**Température : 927 °C.** — Branche  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $K_3 = 4,64 \cdot 10^{-5}$  mm :

N	$p$ mm	$a$	$\gamma$	$-\text{RT} \ln \gamma$
0,383	18,2	$3,99 \cdot 10^{-2}$	0,104	5 390
0,395	12,9	$4,36 \cdot 10^{-2}$	0,110	5 248
0,405	10,0	$4,64 \cdot 10^{-2}$	0,114	5 160
0,421	7,0	$5,07 \cdot 10^{-2}$	0,120	5 039
0,458	3,7	$5,95 \cdot 10^{-2}$	0,130	4 864
0,473	2,6	$6,50 \cdot 10^{-2}$	0,137	4 727
0,513	1,5	$7,46 \cdot 10^{-2}$	0,145	4 595
0,568	0,89	$8,50 \cdot 10^{-2}$	0,149	4 524

### L'ÉQUILIBRE $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ EN PRÉSENCE D'UN MÉTAL NOBLE

Avant d'interpréter les résultats relatifs aux alliages cuivre-platine, nous examinerons les valeurs  $p_0$  des pressions d'oxygène en équilibre avec les deux oxydes de cuivre en présence des alliages de titre  $N_0$ . Nous limiterons notre étude aux températures supérieures à 800° C; nous traitons plus loin des résultats obtenus pour les températures inférieures à 800° C.

Les valeurs  $p_0$ ,  $N_0$ . — Le tableau suivant donne les valeurs trouvées pour  $p_0$ ,  $N_0$  et les fonctions  $\Sigma$  relatives à l'équilibre :



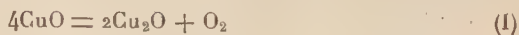
t° C	$N_0$	$p_0$ mm	$\Sigma$	$-Q_0$
818	0,388	2,78	23,46	66 876
852	0,379	5,34	22,00	67 315
883	0,374	9,83	20,69	67 653
905		15,7	19,69	67 764
927		22,4	18,81	67 975

Signalons que Schenck (17) a observé un équilibre entre le  $\text{CuO}$  et le  $\text{Cu}_2\text{O}$  en présence d'un alliage cuivre-platine de titre en cuivre égal à 0,324 pour une pression d'oxygène de 100 mm de mercure à 1 000° C.

**Résultats.** — Un premier examen des valeurs de  $Q_0$  montre qu'elles ne sont pas aussi constantes qu'on aurait pu l'espérer.

Nous avons porté, sur une même figure (figure 3) :

— nos points ( $\Sigma$ ,  $1/T$ ) relatifs à l'équilibre précédemment étudié :



- les points obtenus à partir des mesures de Roberts et Smyth (16);
- les points obtenus à partir des mesures de Chiche (6) qui a étudié l'équilibre (I) en présence d'or;
- nos points ( $\Sigma', 1/T$ ) (équilibre en présence de platine).

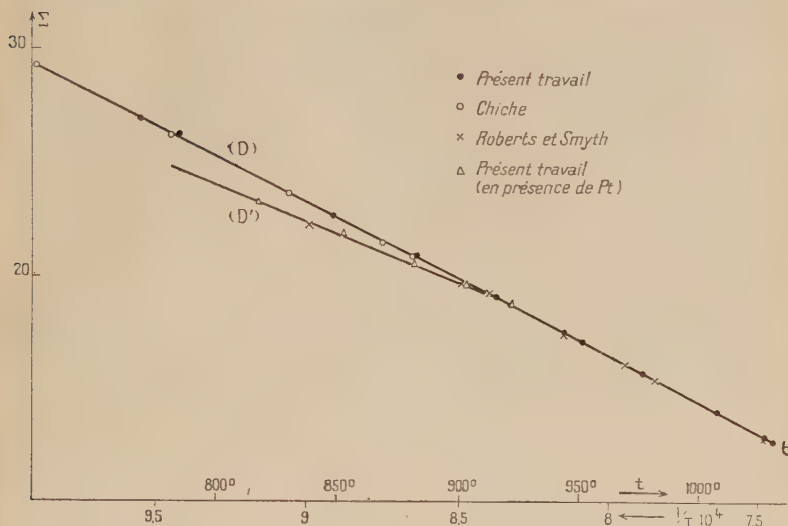


Fig. 3.

Nous constatons que :

- les points ( $\Sigma', 1/T$ ) s'alignent bien sur une droite (D');
- les points ( $\Sigma, 1/T$ ) que nous avons obtenus par étude directe de l'équilibre (I) sont en très bon accord avec ceux de Chiche et de Roberts et Smyth. Il s'alignent aussi sur une droite (D).
- (D) et (D') sont distinctes et se coupent pour  $t = 910^\circ \text{C}$  environ;
- au-dessous de  $915^\circ \text{C}$  deux points de Roberts et Smyth ( $t = 839^\circ$  et  $905^\circ \text{C}$ ) qui paraissent aberrants en ce qui concerne l'équilibre (I) se situent sensiblement sur la droite (D'). Or, il y a lieu de remarquer que ces auteurs ont mesuré des pressions d'équilibre d'oxygène sur des mélanges  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  en opérant dans un creuset de platine et que le couple platine-platine rhodié qui repérait la température pénétrait à l'intérieur du mélange des deux oxydes. Ces mêmes auteurs pensaient que leurs valeurs aberrantes n'étaient pas des valeurs d'équilibre et limitèrent leur étude aux températures supérieures à  $900^\circ \text{C}$ .

**Interprétation des résultats.** — Les différences que nous avons constatées dans les résultats ne peuvent s'expliquer si l'on considère

que le platine n'intervient pas dans la réaction. Pour les températures pour lesquelles nous avons opéré, nous avons :

$$p_{\text{Pt}} > p_1$$

$$p_{\text{Au}} = p_1$$

$p_{\text{Pt}}$  est la pression observée en présence de platine,

$p_{\text{Au}}$  est la pression observée en présence d'or (Chiche),

$p_1$  est la pression observée en l'absence de métal noble.

Il nous semble possible d'interpréter ces résultats en admettant que le platine joue un rôle dans la réaction. Supposons en effet que le platine et l'oxyde cuivreux forment une phase mixte, la phase  $\text{CuO}$  restant pure. La constante  $K_1$  doit alors s'écrire :

$$K_1 = p_{\text{Pt}} \cdot a'^2$$

$a'$  étant l'activité de l'oxyde cuivreux dans la phase mixte. Comme  $p_{\text{Pt}}$  est voisin de  $p_1$ ,  $a'$  est voisin de 1, nous pouvons poser, en appliquant la loi de Raoult,  $a' = N'$ ,  $N'$  représentant la concentration en  $\text{Cu}_2\text{O}$  de la phase mixte. Donc :

$$K_1 = p_{\text{Pt}} \cdot N'^2$$

On voit bien que  $p_{\text{Pt}} = \frac{K_1}{N'^2}$  est supérieur à  $p_1$ .

Cette interprétation recoupe les résultats d'une étude cinétique de l'oxydation des alliages cuivre-palladium et cuivre-platine faite récemment par D. E. Thomas (18). L'auteur, par des analyses micrographiques et par la diffraction des rayons X, montre que le palladium et le platine sous forme d'oxydes donnent des cristaux mixtes avec  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le palladium plus facilement que le platine ; l'oxyde de palladium peut même s'unir avec  $\text{CuO}$ .

Il nous paraît ainsi aisé d'expliquer le phénomène que nous avons observé. On sait que le palladium donne facilement des oxydes ; les oxydes de platine sont assez peu stables ; on ne connaît pas d'oxyde d'or stable. La faculté pour un métal noble de s'allier avec l'oxyde cuivreux serait liée à la facilité de formation de ses oxydes.

Ainsi l'équilibre (I) est perturbé par la présence de platine qui donne avec  $\text{Cu}_2\text{O}$  des cristaux mixtes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et d'un oxyde de platine  $\text{PtO}_x$  (non défini). Il en serait sans doute de même avec le palladium mais, dans ce cas, le phénomène pourrait être plus complexe, l'oxyde de palladium pouvant s'unir aussi, comme nous l'avons vu, avec  $\text{CuO}$ . Avec l'or au contraire, qui ne donne pas d'oxyde, l'équilibre (I) ne peut être perturbé.

Au-dessus d'une certaine température, cependant, l'oxyde de platine n'est plus stable dans les conditions de pressions imposées par l'équilibre (I) et l'on peut écrire  $p = p_1$ .

Nous expliquons donc les faits suivants :

a) les résultats de Chiche coïncident avec nos résultats obtenus en l'absence de métal précieux ;

b) (D) et (D') se coupant en un point d'abscisse  $1/T$  correspondant à  $t = 910^\circ \text{C}$  environ, cette température est celle au-dessus de laquelle l'oxyde de platine n'existe plus. Il faut donc limiter (D') pour les hautes températures à  $910^\circ \text{C}$  ;

c) les résultats apparemment inexacts de Roberts et Smyth pour les températures inférieures à  $915^\circ \text{C}$ , température à peu près égale à celle que nous trouvons.

**Variation de  $N'$  avec la température.** — Nous avons vu que la droite  $(\Sigma, 1/T)$  relative à la réaction (I) avait pour équation :

$$\Sigma = \frac{68\,000}{T} - 37,7.$$

Nous constatons d'autre part que les points  $(\Sigma', 1/T)$  s'alignent sur une droite également (D'), d'équation :

$$\Sigma' = \frac{56\,500}{T} - 28,2.$$

Or  $\Sigma$  et  $\Sigma'$  peuvent aussi se mettre sous la forme :

$$\Sigma = -R \ln K_1 + f(T)$$

$$\Sigma' = -R \ln \frac{K_1}{N'^2} + f(T)$$

On en tire :

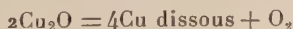
$$\Sigma - \Sigma' = -R \ln N'^2 = \frac{11\,500}{T} - 9,5$$

d'où, en introduisant les logarithmes vulgaires :

$$\log N' = -\frac{1\,226}{T} + 1,04. \quad (\text{VII})$$

L'équation (VII) montre que  $N' = 1$ , donc qu'il n'y a plus de cristaux mixtes, pour  $t = 907^\circ \text{C}$ . A cette température, la stabilisation de l'oxyde de platine par dilution dans le  $\text{Cu}_2\text{O}$  cesse d'avoir lieu pour une concentration trop faible pour être accessible à l'expérience.

**Influence de la formation des cristaux mixtes sur le calcul des activités des alliages cuivre-platine sur la branche  $\text{Cu}_2\text{O}$ .** — Le calcul des activités du cuivre dans les alliages cuivre-platine, pour la branche  $\text{Cu}_2\text{O}$ , va se trouver modifié et nous ne pourrions atteindre que des valeurs approchées. En effet pour la réaction (III) :



on doit écrire :

$$K_3 = \frac{p \alpha^4}{N'^2}$$

Donc :

$$\ln a = 1/4 \ln \frac{K_3}{p} - 1/2 \ln N'$$

Voyons quel sera l'ordre de grandeur de l'erreur commise. Posons  $N' = 1 - \varepsilon$ . Il vient :

$$\ln a = 1/4 \ln \frac{K_3}{p} + 1/2 \varepsilon$$

$1/2 \varepsilon = 1/2(1 - N')$  représente donc l'erreur commise dans le calcul de  $\ln a$  en négligeant l'influence de la miscibilité de l'oxyde cuivreux et d'un oxyde de platine.

D'autre part, l'erreur sur le coefficient d'activité est :

$$\Delta \ln \gamma = \Delta \ln a = 1/2(1 - N')$$

et :

$$\Delta RT \ln \gamma = 1/2 RT(1 - N').$$

Évaluons, à partir de l'équation (VII), cette erreur pour les températures qui nous intéressent :

$t$ . . . . .	818	852	883	905	927
$N'$ . . . . .	0,82	0,89	0,95	0,993	1
$\Delta \ln \gamma$ . . . .	0,09	0,055	0,025	0,003	0
$\Delta RT \ln \gamma$ . .	190	120	55	7	0

Cette erreur, comme nous le voyons, n'est pas négligeable aux températures les moins élevées.

Remarquons que nous n'avons ici qu'une première approximation car notre équation (VII) n'est en fait valable que pour la concentration  $N_0$  du cuivre dans l'alliage cuivre-platine. Toutefois, les nombres donnés permettent d'avoir une idée des erreurs auxquelles on doit s'attendre.

### ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES ALLIAGES CUIVRE-PLATINE

**Les solutions solides cuivre-platine.** — Pour une solution régulière dans le sens où l'entend Hildebrand (19) :

$$RT \ln \gamma = \Delta H$$

représente l'enthalpie partielle de mélange, et celle-ci est constante, si l'on néglige l'influence des chaleurs spécifiques.

Pour une solution solide métallique, il est intéressant d'étudier



l'écart à la régularité: en effet, plus une solution s'éloigne de la régularité, plus elle passe d'un état complètement désordonné à un état ordonné.

Nous avons représenté sur un graphique les variations de  $-RT \ln \gamma$  avec  $N$  pour chaque température,  $\gamma$  représentant le coefficient d'activité du cuivre dans les alliages cuivre-platine (fig. 4).

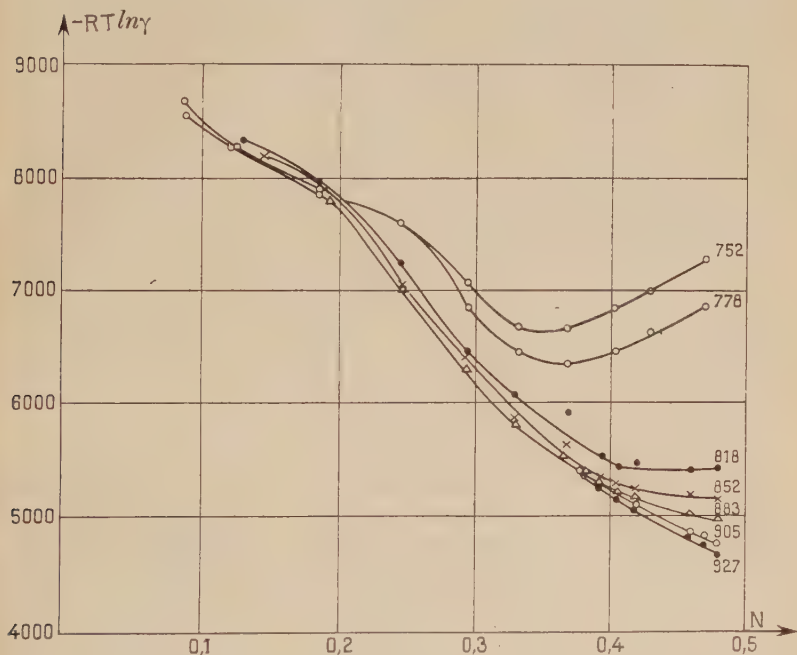


Fig. 4.

L'examen de la figure amène aux conclusions suivantes :

a) au-dessous de  $N = 0,2$  environ, les valeurs de  $RT \ln \gamma$  sont sensiblement réparties autour de valeurs moyennes (erreur inférieure à 2 p. 100) : la solution solide cuivre-platine est régulière, pour les températures étudiées ;

b) au-dessus de  $N = 0,2$ , les courbes relatives aux températures inférieures à 800° C s'écartent de celles obtenues aux autres températures : ces anomalies seront étudiées au chapitre suivant ;

c) pour les autres températures, les valeurs de  $RT \ln \gamma$  ne diffèrent pas de plus de 4 p. 100, tout au moins pour les titres inférieurs à 0,4. Cependant, pour un titre donné,  $RT \ln \gamma$  croît lorsque la température

croît : les écarts sont plus sensibles aux basses températures et diminuent à mesure que la température augmente. Il existe donc un écart systématique à la régularité qui diminue avec la température. Cet écart n'étant pas supérieur à 4 p. 100, nous dirons que, dans ce domaine, la solution est encore régulière;

d) au-dessus du titre  $N=0,4$ , les écarts entre les différentes valeurs de  $RT \ln \gamma$  s'amplifient. Remarquons que les valeurs de  $a$ , donc de  $\gamma$ , sont alors déduites de mesures faites sur la branche  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Les différences sont cependant importantes et même supérieures à celles que nous avons prévues au chapitre précédent.

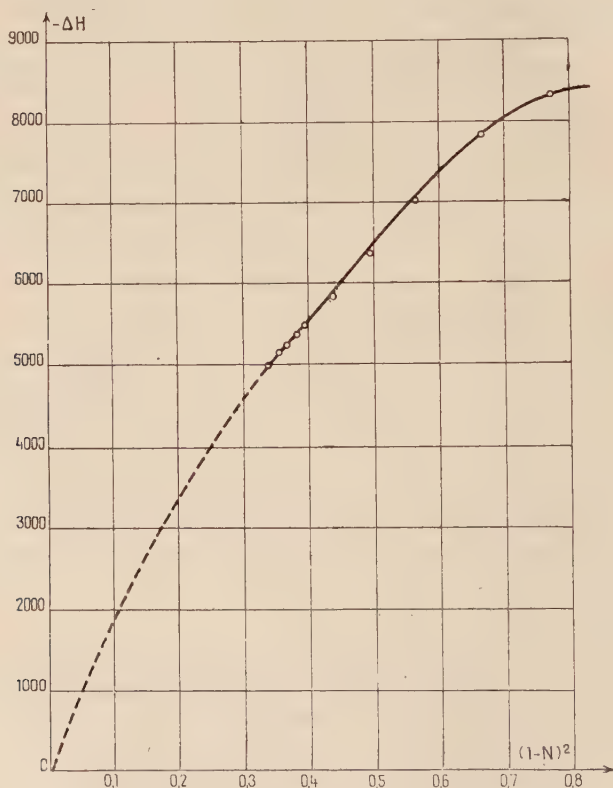


Fig. 5.

En plus des phénomènes de miscibilité du platine avec l'oxyde cuivreux, ces écarts peuvent être dus au fait que vers les fortes concentrations en cuivre, certaines hétérogénéités se produisent peut-être

dans l'alliage, si bien que la concentration globale n'est pas égale à la concentration correspondant à la pression d'équilibre mesurée.

Nous pouvons dire, en résumé, que, pour les températures supérieures à 800° C et pour des titres allant de 0 à 0,4 en cuivre, les solutions solides cuivre-platine sont régulières.

**Représentation des résultats.** — Il est commode, pour étudier les solutions régulières, de représenter sur un graphique les variations de la fonction  $RT \ln \gamma = \Delta H = f[(1 - N)^2]$ . En effet, pour  $N$  grand,  $\Delta H$  est proportionnel à  $(1 - N)^2$  (Hildebrand) (19). Nous pourrions donc extrapoler nos valeurs pour  $N$  supérieur à 0,4 : la courbe extrapolée est représentée en pointillés sur la figure 5, page précédente.

Notre extrapolation suppose que la solution cuivre-platine est régulière, dans tout le domaine de concentrations, pour les températures supérieures à 800° C. C'est ce que nous admettrons : nos résultats obtenus pour les alliages de titres allant jusqu'à 0,4 nous autorisent à penser que cette hypothèse doit être sensiblement exacte.

La courbe représentant les variations de la fonction  $\Delta H = f[(1 - N)^2]$  permet ainsi de condenser en un seul graphique les propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine pour les températures supérieures à 800° C.

## LE COMPOSÉ $\text{PtCu}$ ET LES SURSTRUCTURES

**Les surstructures.** — Considérons une solution solide de substitution d'un métal B dans un métal A. Aux hautes températures, nous pouvons supposer que l'agitation thermique sera suffisante pour que les atomes de B soient répartis au hasard aux nœuds du réseau de A : la solution solide est parfaitement désordonnée.

Aux basses températures, il se peut que les atomes de B se substituent préférentiellement à certains atomes de A dans des positions bien déterminées : la solution solide est ordonnée.

Les atomes de B sont alors répartis dans le réseau de A de façon périodique, leur périodicité étant plus élevée que celle des atomes de A dans le réseau primitif. On appelle super réseau le nouveau réseau cristallin ; la solution solide est une surstructure (Faivre) (20).

Nous pouvons déduire de ces définitions les propriétés suivantes des surstructures :

- Elles ont une composition chimique définie ;
- leurs diagrammes de rayons X ont les mêmes raies que celles correspondant au réseau primitif, mais ils possèdent en outre des raies supplémentaires résultant de la nouvelle périodicité : ce sont les raies de surstructures ;

— l'état ordonné est le plus stable aux basses températures. Lorsque la température croît, le désordre croît et, aux environs d'une certaine température  $T_\lambda$ , la destruction de l'ordre devient de plus en plus rapide : pour  $T_\lambda$  on obtient le désordre complet. Cette température est appelée température critique pour la surstructure.

Jusqu'ici, cette transformation ordre-désordre dans les alliages a été considérée comme une transformation homogène, c'est-à-dire sans changement de phase, autrement dit comme une transformation du second ordre. Cependant, pour certains composés considérés comme des surstructures, tels  $\text{AuCu}_3$ , les théories prévoient non pas une température critique  $T_\lambda$ , mais une véritable température de transition  $T_i$ , avec une discontinuité dans l'énergie (Guggenheim) (21). On aurait alors affaire à un changement de phase ordinaire. Sykes et Jones (22) ont effectivement trouvé pour le composé  $\text{AuCu}_3$ , par des mesures calorimétriques, une température de transition à  $664^\circ \text{K}$ , avec une chaleur de transition de  $1,26 \pm 0,13 \text{ cal/g}$ .

En fait, les méthodes employées pour étudier les surstructures (analyse cristalline par diffraction des rayons X, résistivité électrique, chaleur spécifique) ne donnent pas de renseignements complets sur la transformation ordre-désordre, car les auteurs n'utilisent que l'alliage de composition correspondant à la surstructure elle-même, alors qu'il faudrait faire des mesures pour des alliages de composition voisine.

Newkirk et ses collaborateurs (23) sont les premiers, à notre connaissance, à avoir mis en évidence, en 1951, pour les alliages cobalt-platine (surstructure  $\text{CoPt}$ ), l'existence d'une zone de température pour laquelle des phases ordonnées et désordonnées existent en équilibre : pour ces alliages, la transformation est effectivement du premier ordre, contrairement aux idées antérieurement admises. Ces auteurs ont utilisé la diffraction des rayons X, les mesures de résistivité et l'analyse micrographique. Plus récemment encore, Rhines et Newkirk (24) ont démontré, par la diffraction des rayons X et des mesures de résistivité, que, pour  $\text{AuCu}_3$ , la transformation ordre-désordre est un changement de phase normal. Leurs résultats relatifs à  $\text{CuZn}$  dans le diagramme des laitons sont moins probants.

Peu d'autres données existent actuellement sur les surstructures qui permettent de préciser la nature de la transformation ordre-désordre. Aussi les théoriciens comme Guggenheim (24) tendent-ils pour le moment à admettre deux types de surstructures : celles sans changement de phase ( $\text{CuZn}$ ) et celles qui, comme dans le cas de  $\text{AuCu}_3$ , semblent être de véritables changements de phases.

**Le diagramme Cu-Pt.** — Nous donnons sur la figure 6 le diagramme d'état du système Pt-Cu limité aux transformations à l'état solide. Ce diagramme a été obtenu à partir des mesures de résistivi-

tes électriques par Kurnakov et Nemilov (25) et Schneider et Esch (5).  
 Nous voyons qu'il existe deux domaines bien définis délimités par

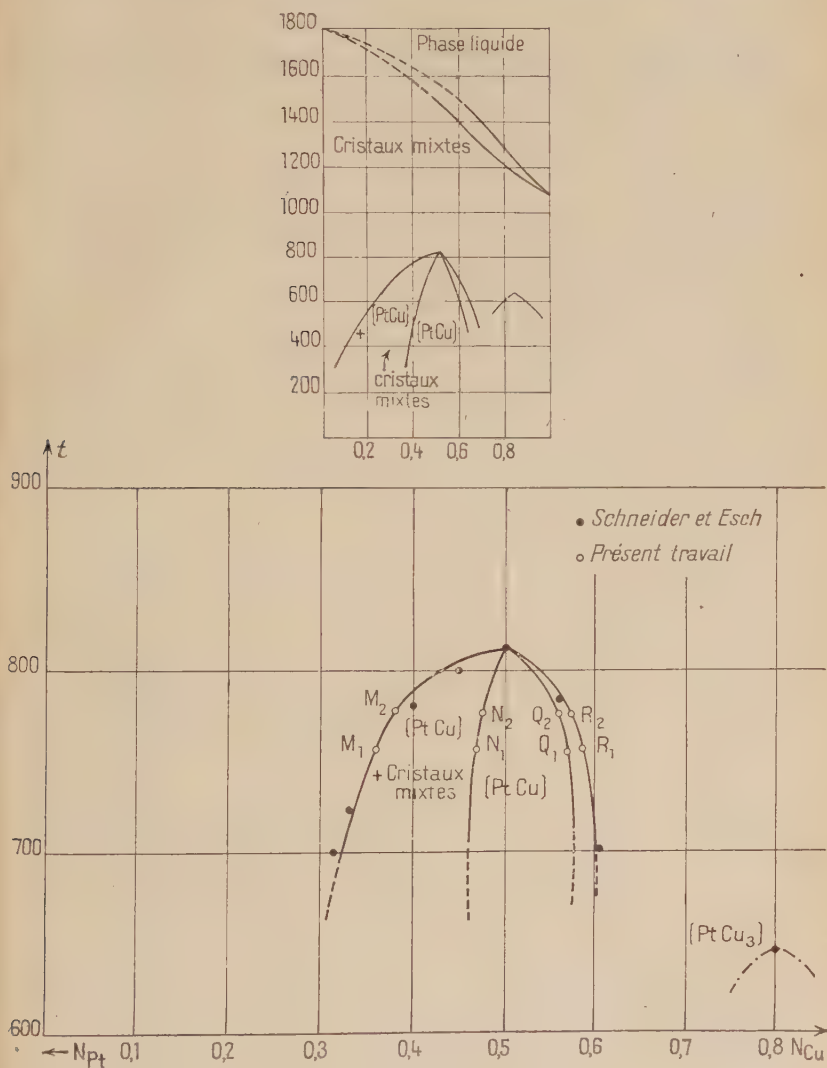


Fig. 6.

des courbes : ces courbes représentent le passage de l'ordre au désordre. La première courbe présente un maximum pour  $t = 810^{\circ}\text{C}$  et



$N_{Cu} = 0,5$  : nous sommes en présence de la surstructure PtCu dont la température critique est  $810^{\circ}\text{C}$ . Nous constatons de même l'existence de la surstructure  $\text{PtCu}_3$  de température critique  $645^{\circ}\text{C}$ .

Le diagramme Cu-Pt déduit des mesures de pressions d'équilibre. — La figure 7 représente les variations de la pression d'équilibre en

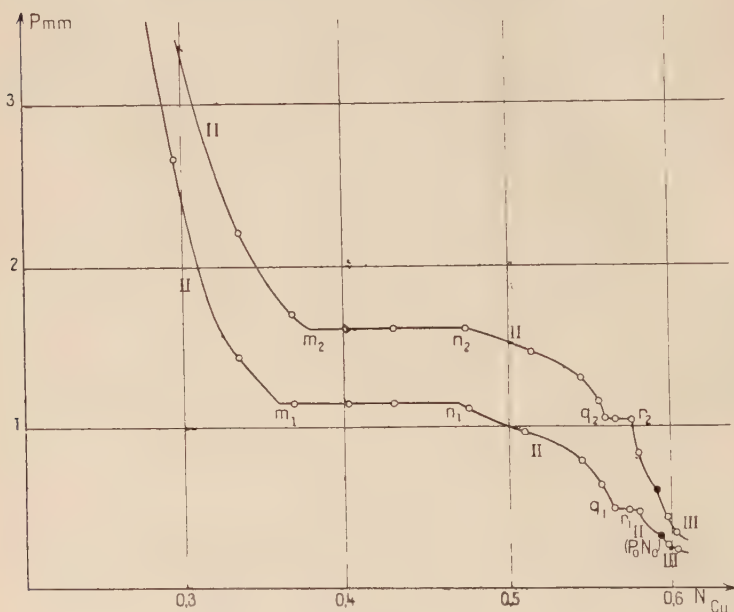
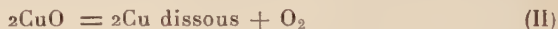
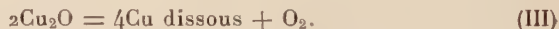


Fig. 7.

fonction de la concentration en cuivre dans l'alliage cuivre-platine des réactions :



et :



pour les températures de  $752^{\circ}\text{C}$  et  $778^{\circ}\text{C}$  et aux environs du titre  $N = 0,5$ .

Les courbes présentent chacune deux paliers situés de part et d'autre de la composition correspondant à  $N = 0,5$ . Désignons par  $m$ ,  $n$ ,  $q$  et  $r$  les titres aux extrémités des paliers :

à $752^{\circ}$	$m_1 = 0,36$	$n_1 = 0,47$	$q_1 = 0,565$	$r_1 = 0,58$
à $778^{\circ}$	$m_2 = 0,38$	$n_2 = 0,475$	$q_2 = 0,56$	$r_2 = 0,575$

On a :  $p_m = p_n$  et  $p_q = p_r$

$p_m$  représentant, par exemple, la pression pour le titre  $m$ .

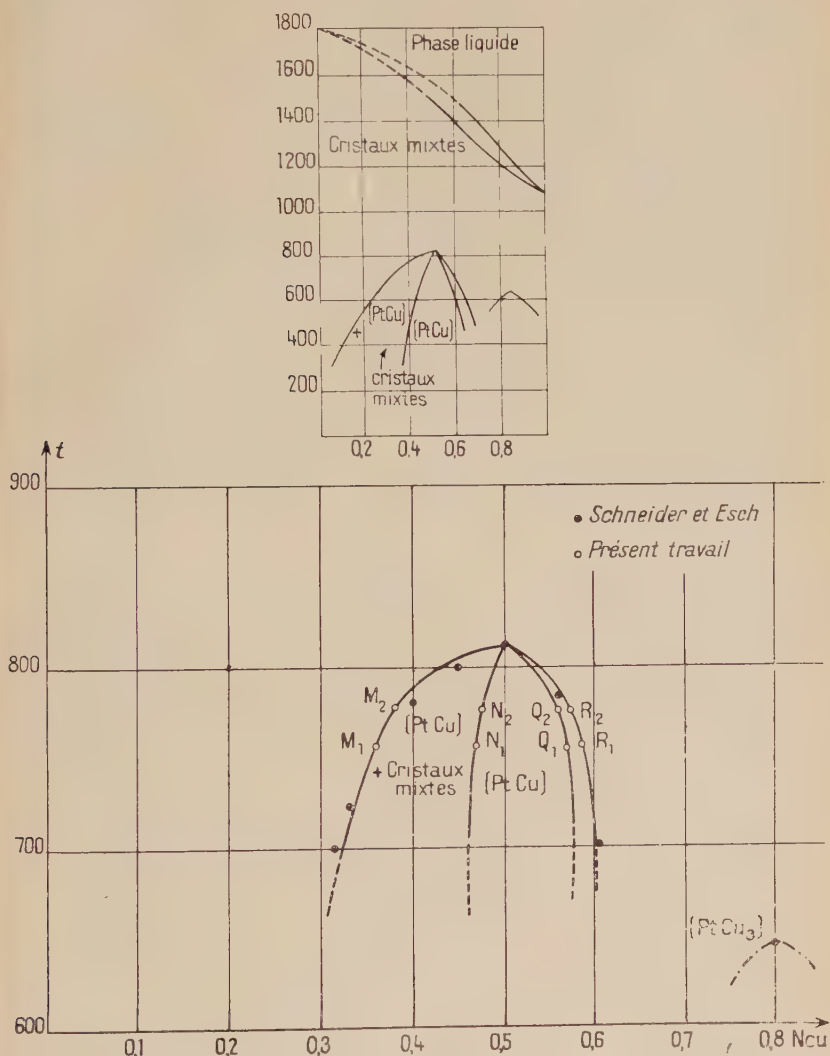


Fig. 8.

Il faut remarquer que les valeurs  $p_m$  et  $p_q$  sont supérieures à  $p_1$ , qui est, rappelons-le, la pression d'équilibre de la réaction :



L'oxyde en équilibre avec les alliages de titres  $m$ ,  $n$ ,  $q$  et  $r$  est donc CuO.

Nous pouvons écrire aussi :

$$a_m = a_n \quad \text{et} \quad a_q = a_r \quad (\text{VIII})$$

$a_m$  étant l'activité du cuivre dans l'alliage de titre  $m$ .

Du point de vue de la règle des phases, lorsque  $p$  devient constant, la variance est diminuée d'une unité : il y a donc apparition d'une phase nouvelle. En l'absence de l'autre oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , il y a donc au sein de l'alliage même formation d'une nouvelle phase. Ainsi, pour une température donnée, les relations (VIII) indiquent que les alliages ( $m$ ) et ( $n$ ) d'une part ( $q$ ) et ( $r$ ) de l'autre, sont en équilibre.

Nous mettons donc en évidence l'existence de zones de concentrations dans lesquelles il y a coexistence de deux phases de compositions données, déterminées pour chaque température. Entre les compositions ( $n$ ) et ( $q$ ), il n'y a qu'une phase unique puisque la variance est alors 2 :  $n$  et  $q$  étant de part et d'autre de  $N = 0,5$ , le domaine entre  $n$  et  $q$  est le domaine d'existence du composé PtCu.

On est donc ici en présence d'une véritable transformation avec changement de phase et apparition d'un composé de formule bien définie. La température de  $810^\circ \text{C}$  pour PtCu est une température de transition et non pas une température critique.

Il est aisé de reporter sur le diagramme d'état les points M, N, Q, R, correspondant aux extrémités des paliers de pression  $m$ ,  $n$ ,  $q$ ,  $r$ . On obtient les limites d'un domaine à deux phases qui sépare la phase ordonnée de la phase désordonnée. Les limites M et R sont en bon accord avec celles données par Schneider et Esch (5).

Nous pouvons donc compléter le diagramme Pt-Cu au voisinage du titre  $N = 0,5$ . La figure 8 représente le diagramme déduit de nos mesures.

**Température de transition de PtCu.** — En première approximation, on peut supposer que les pressions  $p_n$  et  $p_q$  suivent des lois de la forme :

$$\log p_n = A + \frac{B}{T}$$

$$\log p_q = A' + \frac{B'}{T}.$$

Au point de transition, on a nécessairement  $p_n = p_q$ , donc  $T_t$ , température de transition, est déterminée si l'on connaît A, B, A', et B'.

Bien que nous n'ayons  $p_n$  et  $p_q$  qu'à deux températures :

	752°	778°
$p_n$ . . . . .	1,16 mm	1,61 mm
$p_q$ . . . . .	0,48 mm	1,03 mm

nous avons, à partir de ces données, tracé les deux droites ( $\log p_n, 1/T$ ) et ( $\log p_q, 1/T$ ). Leur point d'intersection donne  $T_l = 1\,075^\circ \text{ K}$  c'est-à-dire  $802^\circ \text{ C}$ .

Malgré l'approximation assez large que nous nous sommes permise, l'accord est satisfaisant avec la température de transition précédemment indiquée.

**Discussion des résultats.** — La présente étude ne nous a pas seulement permis de préciser le diagramme platine-cuivre. Sur cet exemple, et par une méthode uniquement fondée sur des mesures de pressions d'équilibre, nous avons démontré que la transformation ordre-désordre était une transformation du premier ordre pour la surstructure PtCu. Cette méthode, entièrement inspirée par M. Dodé, permet de mettre en évidence, sans aucune ambiguïté, l'existence de régions d'équilibre entre deux phases pour les concentrations voisines de la phase ordonnée.

La méthode est cependant limitée, comme nous l'avons vu, par le fait que les pressions d'équilibre ne sont pas toujours mesurables ; ou bien la température de transition est souvent trop faible pour que cette pression soit mesurable, ou bien pour les concentrations peu élevées en métal non noble la pression d'équilibre diminue considérablement.

**Conclusion.** — On a proposé pour les transformations ordre-désordre la définition suivante (D. Harker) (26) : « Une transformation ordre-désordre est un processus par lequel une structure se transforme en une autre sans qu'il y ait jamais de délimitation précise dans le système ». Nos conclusions pour le système cuivre-platine sont différentes et rejoignent celles de Smoluchowski (27) à propos du système cobalt-platine.

De nombreux auteurs avaient pourtant depuis longtemps supposé que la transformation ordre-désordre était hétérogène, sans qu'il y eût de preuves à l'appui. Nous ne généraliserons pas à partir de quelques résultats expérimentaux épars dans la littérature : il semble cependant probable que beaucoup de transformations ordre-désordre, sinon toutes, comportent une transformation qui, thermodynamiquement, est du premier ordre.

## RÉSUMÉ

L'étude de la décomposition thermique de l'oxyde de cuivre seul et en présence de platine nous a permis :

1° De retrouver les résultats de Roberts et Smyth et de Chiche relatifs à la réaction :



Des données récentes sur les entropies standard des oxydes de cuivre nous ont servi à préciser les constantes thermodynamiques de cette réaction et des réactions de formation des oxydes de cuivre.

Il a été montré en outre que le platine pouvait sous forme d'oxyde, s'allier à l'oxyde cuivreux, à des températures pour lesquelles, dans les mêmes conditions de pression, les oxydes de platine ne sont plus stables.

2° De calculer les activités du cuivre dans les alliages cuivre-platine pour des titres en cuivre allant de 0 à 0,5 environ et des températures de 750° C à 927° C. Entre 0 et 40 p. 100 de cuivre et au-dessus de 800° C, les solutions solides cuivre-platine sont régulières.

3° De trouver, entre 750° C et 800° C, les domaines d'existence de la surstructure CuPt. Ce résultat apporte la preuve indiscutable que cette transformation ordre-désordre est une transformation du premier ordre et non une transformation sans changement de phase.

*Laboratoire de Chimie Physique  
de la Faculté des Sciences de Nancy.*

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. WAGNER et G. ENGELHARDT. — *Z. physik. Chem.*, 1932, A **159**, 241.
- (2) R. A. ORIANI. — *Acta Metallurgica*, 1953, **1**, 144-151.
- (3) D. BALESDENT et M. DODE. — *C. R.*, 1954, **238**, 2236-2238.
- (4) F. WEIBKE et H. MATTHES. — *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 421-432.
- (5) A. SCHNEIDER et U. ESCH. — *Z. Elektrochem.*, 1944, **50**, 290-301.
- (6) P. CHICHE. — *Annales de Chimie*, 1952, **7**, 361-398.
- (7) R. GILCHRIST et E. WILKERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2565.
- (8) M. RANDALL. — *J. Chem. Educ.*, 1931, **8**, 1061-1073.
- (9) H. M. SPENCER et J. L. JUSTICE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2311.
- (10) K. K. KELLEY. — *Bureau of Mines, Bull.*, 1934, 371.
- (11) L. WOHLER et M. JOCHUM. — *Z. physik. Chem.*, 1933, A **167**, 169.
- (12) M. RANDALL, R. F. NIELSEN et G. H. WEST. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 388.
- (13) K. K. KELLEY. — *Bureau of Mines, Bull.*, 1940, 434.
- (14) JI HENG HU et H. L. JOHNSTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2471; *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **71**, 4550.
- (15) J. THOMSEN. — *Thermochemischer Untersuchungen*, Stuttgart, 1906.
- (16) F. H. SMYTH et H. S. ROBERTS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2582.
- (17) R. SCHENCK. — *Festschrift der Technischen Hochschule*, Breslau 1910-1935, Breslau 1935, 432-435.
- (18) D. E. THOMAS. — *Journal of Metals*, 1951, Transactions AIME, 926-936.
- (19) J. H. HILDEBRAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 66-80.
- (20) R. FAIVRE. — *Cours de Chimie des Métaux*, E. N. S. A.
- (21) E. A. GUGGENHEIM. — *Mixtures*, Oxford, 1952, 101-143.

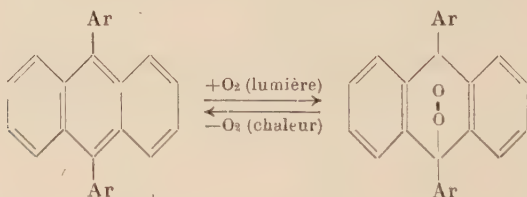


- (22) C. SYKES et F. W. JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A, **157**, 213.
  - (23) J. B. NEWKIRK, R. SMOLUCHOWSKI, A. H. GEISLER, D. L. MARTIN, *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, n° 3, 290-298.
  - (24) F. N. RHINES et J. B. NEWKIRK. — *Transactions of the A. S. M.*, 1953, **45**, 1029-1055.
  - (25) N. S. KURNAKOV et V. A. NEMILOV. — *Z. anorg. Chem.*, 1933, **210**, 1-12.
  - (26) D. S. HARKER. — *Trans. Am. Soc. Metals*, 1944, **32**, 210.
  - (27) R. SMOLUCHOWSKI. — *Phase Transformation in solids*, John Wiley and sons, N. Y., 1951, 383.
-

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'UNION LABILE DE L'OXYGÈNE AU CARBONE : INFLUENCE DE QUELQUES SUBSTITUANTS SUR LA PHOTOOXYDATION DU MÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNE (\*)

Par MARIE-THÉRÈSE MELLIER

La structure mésodiarylanthracénique possède la propriété curieuse de fixer, sous l'action de la lumière solaire, l'oxygène atmosphérique, en donnant un photooxyde dissociable à chaud, capable de libérer cet oxygène avec un rendement voisin de 95 p. 100 :



Ce phénomène, observé pour la première fois, par Ch. Dufraisse et A. Etienne <sup>(1)</sup>, dans le cas du mésodiphénylanthracène ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), a été étudié ensuite par A. Willemart <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> qui a montré que d'autres anthracènes mésodiarylés se comportaient de manière analogue.

Il était à prévoir que la présence de substituants sur les noyaux benzéniques extérieurs aurait une influence sur la formation et la

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur, soutenue le 11 mai 1945.

<sup>(1)</sup> Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 180.

<sup>(2)</sup> A. WILLEMART, *C. R.*, 1935, 201, 1201.

<sup>(3)</sup> A. WILLEMART, *C. R.*, 1936, 202, 140.

<sup>(4)</sup> A. WILLEMART, *C. R.*, 1938, 207, 536.

dissociation du photooxyde de mésodiphénylanthracène. Des résultats importants ont pu être enregistrés, ces dernières années, grâce à l'étude des diphénylanthracènes méthoxylés : les travaux de Ch. Dufraisse, L. Velluz, Mme L. Velluz, R. Demuynck et A. Allais <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup> ont montré que la présence des méthoxyles accroît quelquefois d'une manière importante la mobilité de l'oxygène dans les photooxydes mésodiphénylanthracéniques.

L'influence des méthoxyles sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes mésodiphénylanthracéniques étant due à la participation des atomes d'oxygène de ces méthoxyles à la mésomérie du système, grâce à leurs doublets libres d'électrons, il était intéressant d'étudier l'influence des substituants, tels que le méthyle, qui ne possèdent pas de tels doublets. Contrairement aux prévisions, j'ai observé des particularités qui empêchent de considérer le méthyle comme un groupement inerte vis-à-vis de la photooxydation et de son inverse, la dissociation. Quand il est en position  $\alpha$  sur le mésodiphénylanthracène, le méthyle perturbe la photooxydation et la dissociation des photooxydes obtenus, tout en abaissant la température d'émission de l'oxygène, c'est-à-dire, en le rendant un peu plus mobile. En  $\beta$ , au contraire, le méthyle n'exerce aucune influence.

Il était particulièrement intéressant d'étudier les influences conjuguées de deux radicaux mobilisants : méthyle et méthoxyle, situés dans les positions les plus favorables (positions 1-4). A cet effet, j'ai photooxydé le mésodiphénylanthracène méthylé-1 méthoxylé-4 et j'ai constaté qu'au lieu d'accentuer, comme le fait un deuxième méthoxyle, l'action mobilisante du méthoxyle en 1 sur l'oxygène du photooxyde, le méthyle perturbe complètement la dissociation.

On pouvait se demander si l'atome d'halogène n'aurait pas une influence comparable à celle du méthoxyle, puisqu'il est également porteur de doublets libres d'électrons ; contrairement à cette hypothèse, Ch. Dufraisse et L. Velluz <sup>(10)</sup> <sup>(11)</sup> ont montré que les atomes de chlore en 1-4 exercent une action stabilisante sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxymésodiphénylanthracènes. Je confirme ce résultat dans le cas des photooxydes chlorés en 1 et 1-5.

Cette influence stabilisante du chlore en  $\alpha$  l'emporte même sur

---

<sup>(5)</sup> CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], 9, 171.

<sup>(6)</sup> CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1941, 242, 270.

<sup>(7)</sup> CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, 208, 1822.

<sup>(8)</sup> CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, 209, 516.

<sup>(9)</sup> CH. DUFRAISSE, R. DEMUYNCK et A. ALLAIS, *C. R.*, 1942, 245, 487.

<sup>(10)</sup> CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1940, 241, 790.

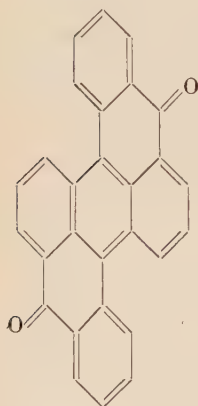
<sup>(11)</sup> CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et R. DEMUYNCK, *C. R.*, 1942, 245, 111.

l'influence mobilisante du méthyle, dans le cas de photooxyde chloré-1 méthylé-4 qui se dissocie à une température plus élevée que dans le cas des photooxydes méthylés-1 et diméthylés-1.4.

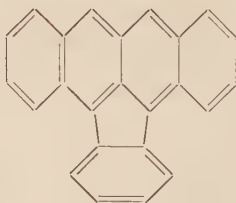
La présence de substituants en  $\alpha$  modifie donc la stabilité du photooxymésodiphénylanthracène. C'est cette considération qui m'a amenée à étudier l'influence de la substitution cyclisée sur les méso-sommets, qui est en somme une substitution  $\alpha$  de nature particulière. Je me suis attachée au cas de l'hétérocoerdianthrone (I).

Avec la photooxydation de l'hétérocoerdianthrone (I), j'ai constaté que les cyclisations supplémentaires hexagonales favorisaient le fonctionnement photochimique de la structure mésodiarylanthracénique, puisque l'oxygène se fixe avec une rapidité exceptionnelle et que son départ, à la dissociation, se fait à température notablement abaissée.

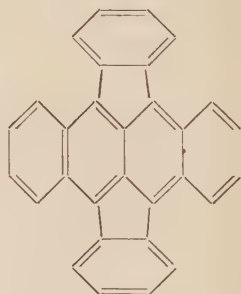
On verra, au contraire, dans le cas de dérivés du mésophénylène naphtacène (II), qu'une cyclisation pentagonale intéressant les méso-sommets, perturbe la dissociation du photooxyde au point que celui-ci en arrive à n'être plus viable avec deux cyclisations pentagonales comme chez le diphenylène naphtacène (III) :



(I)



(II)



(III)

L'exposé de ce travail est développé dans les pages qui vont suivre ; il comprend trois chapitres :

*Chapitre premier.* — Mésodiphénylanthracènes méthylés.

*Chapitre II.* — Mésodiphénylanthracènes chlorés.

*Chapitre III.* — Hétérocoerdianthrone.

## CHAPITRE PREMIER

## MÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES MÉTHYLÉS

D'après les résultats obtenus par Duveen et Willemart<sup>(12)</sup> sur le  $\beta$ -méthylmésodiphénylanthracène (I), il apparaît qu'un seul méthyle en  $\beta$  est sans action sur le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone.

Ces auteurs avaient, en effet, remarqué que le photoxy- $\beta$  méthylmésodiphénylanthracène se décomposait, par thermolyse, d'une manière analogue au photooxyde du mésodiphénylanthracène simple (rendement en oxygène de l'ordre de 95 p. 100 à des températures avoisinant 180°). L'influence du méthyle, si elle existe, est trop faible pour être perçue. Je me suis proposée, cependant, de la mettre en évidence, en la renforçant par l'adjonction d'un deuxième substituant identique semblablement placé en  $\beta$ . Je me suis adressée pour cela au diméthyl-2.3 mésodiphénylanthracène (IV). Le résultat escompté n'a pas eu lieu ; ce dérivé  $\beta$ -diméthylé se comporte comme le dérivé  $\beta$ -monométhylé et l'hydrocarbure fondamental, le mésodiphénylanthracène. Le méthyle en position  $\beta$  est donc sans influence sur la photooxydation et la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone, résultat imputable à l'éloignement de la position  $\beta$  par rapport aux méso-sommets.

Il n'en est pas de même pour la position  $\alpha$  (13). J'ai constaté, en effet, que le méthyle en  $\alpha$  gêne la photooxydation et perturbe complètement le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone. Ainsi l'irradiation du méthyl-1 diphényl-9.10 anthracène (II) ne donne qu'un rendement de 35 p. 100 en photooxyde, ce dernier ne libérant ensuite que 60 p. 100 de son oxygène à 170°, alors que pour le mésodiphénylanthracène non substitué, le rendement de la photooxydation et le départ d'oxygène par thermolyse à 180° se faisaient avec des rendements voisins de la théorie.

Avec deux méthyles en  $\alpha$ , comme je l'ai vérifié sur le diméthyl-1.4 diphényl-9.10 anthracène (III), les perturbations sont analogues à

---

(12) D. DUVEEN et A. WILLEMART, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1, 116.

(13) M.-T. MELLIER, *C. R.*, 1944, 219, 280.



celles constatées avec le dérivé méthylé en  $\alpha$  <sup>(14)</sup>. Il est bon de faire remarquer que deux méthyles en 1-4 troublent, à la fois, la photo-oxydation et la libération d'oxygène, alors que deux phényles en 1-4 n'avaient qu'une influence négligeable, le tétraphényl-1.4.9.10 anthracène (VI) se comportant comme le diphenyl-9.10 anthracène <sup>(15)</sup> quant à la photooxydation et à la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone.

On peut interpréter l'effet perturbateur des méthyles en le considérant comme de nature stérique ou dû au phénomène d'hyperconjugaison. L'effet stérique des méthyles, groupements particulièrement encombrants, est bien connu pour qu'il soit à peine besoin de le rappeler ici. Les méthyles en  $\alpha$  dans la molécule du mésodiphénylanthracène, par la place qu'ils occupent dans l'espace, provoquent une augmentation de l'inclinaison du plan des deux phényles en méso par rapport au plan de la molécule d'anthracène. Il en serait de même d'ailleurs dans le cas des phényles en  $\alpha$ . Cependant, dans la molécule simple du mésodiphénylanthracène, la non-coplanéité des deux phényles en méso par rapport au plan de l'anthracène existe déjà, à cause de l'encombrement non négligeable des atomes d'hydrogène en 1 de l'anthracène et en ortho du phényle <sup>(16)</sup>. Le méthyle en  $\alpha$  aurait alors pour effet d'augmenter la « torsion » des phényles, dans le cas du mésodiphénylanthracène. Chez les photooxydes, les effets stériques sont-ils aussi importants que dans le cas des hydrocarbures ? Il est difficile, pour le moment, de le dire avec précision, étant donné le peu de renseignements que l'on a sur la stéréochimie des photooxydes.

Une autre explication de l'effet du méthyle pourrait être trouvée dans la notion d'hyperconjugaison ou dans la notion d'effet inductif, mais ces interprétations appelleraient d'autres expériences.

Devant ces résultats, on pouvait se demander quelle influence exercerait un substituant, comme le méthoxyle, qui est susceptible d'agir par effet de mésomérie sur le système anthracénique au moyen de doublets libres d'électrons de l'oxygène. Des travaux antérieurs <sup>(11)</sup> ont montré qu'un méthoxyle en  $\alpha$  sensibilise le diphenylanthracène à l'action combinée de la lumière et de l'oxygène, mais que, de plus, la dissociation du protooxyde se fait avec de bons rendements en oxygène (90 p. 100) à une température moins élevée (150° au lieu de 180°). Avec deux méthoxydes en  $\alpha$  (positions 1.4), le phénomène est beau-

---

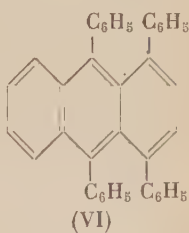
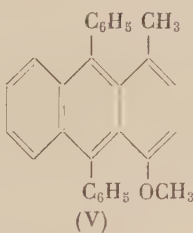
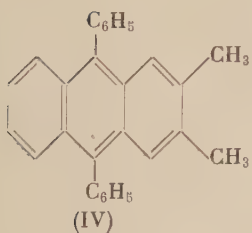
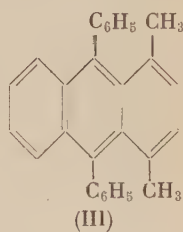
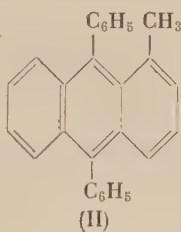
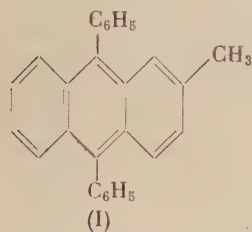
<sup>(14)</sup> CH. DUFRAISSE, M.-T. MELLIER et G. RAGU, *C. R.*, 1944, 218, 121.

<sup>(15)</sup> CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], 9, 185.

<sup>(16)</sup> N. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 2021.

coup plus accentué : le photooxyde libère presque tout son oxygène dès la température ordinaire <sup>(9)</sup>.

Devant ces résultats, j'ai voulu conjuguer les influences opposées d'un méthyle et d'un méthoxyle en  $\alpha$ , en étudiant le méthyl-1 méthoxy-4 mésodiphénylanthracène (V); ce corps donne un faible rendement en photooxyde (30 p. 100). Fait curieux, ce dernier photooxyde ne libère par chauffage que 3 p. 100 d'oxygène pur et un peu de CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un photooxyde d'anthracène dépourvu d'aryles en méso <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup>. Ainsi au lieu d'accentuer, comme le ferait un deuxième méthoxyle, l'action mobilisante du méthoxyle en  $\alpha$  sur l'oxygène <sup>(11)</sup>, le méthyle perturbe complètement la dissociation :



Les diphenylantracènes méthylés ont été préparés à partir d'une anthraquinone convenablement substituée, par action de réactifs organométalliques (magnésium et lithium) et réduction du quinol formé. Le phényllithium et le bromure de phénylmagnésium conduisent à deux quinols stéréoisomères lesquels, par réduction, donnent tous deux le même corps. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus dans le cas de l'anthraquinone simple <sup>(19)</sup>.

Les anthraquinones méthylées ont été obtenues par réaction d'un méthylbenzène convenable sur l'anhydride phtalique ou son chlorure-ester méthylique <sup>(20)</sup> en présence de chlorure d'aluminium.

<sup>(17)</sup> A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 556.

<sup>(18)</sup> CH. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, 204, 127.

<sup>(19)</sup> CH. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], 4, 1037.

<sup>(20)</sup> CH. DUFRAISSE et A. ALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1944 [11], 9, 531.

## Partie expérimentale.

**Méthyl-1 anthraquinone.**  $C_{15}H_{10}O_2$ . — Elle a été préparée par F. Ullmann et W. Minajeff <sup>(21)</sup> à partir de la méthyl-1 chloro-4 anthraquinone dont on verra plus loin la synthèse. Les auteurs enlèvent l'atome de chlore par l'acétate de potassium, dans le nitrobenzène bouillant, en présence de poudre de cuivre.

La formation de méthyl-1 anthraquinone dans cette curieuse réaction, ne s'explique que s'il entre en jeu une molécule d'hydrogène dont on ne voit pas bien la provenance.

Il est nécessaire de faire la réaction à forte ébullition dans le nitrobenzène : avec un faible reflux, on retrouve la majeure partie du produit inaltéré.

En suivant, à la lettre, la technique des auteurs, j'obtiens, avec un rendement de 85 p. 100, la méthyl-1 anthraquinone brute F. inst. =  $165^{\circ}$ - $168^{\circ}$ ; après une cristallisation dans le mélange acide acétique-alcool, le P. F. est de  $171^{\circ}$ - $172^{\circ}$ . Pour purifier le produit, j'ai utilisé, outre la cristallisation, la sublimation dans le vide de la trompe à eau : la méthyl-1 anthraquinone se sublime vers  $210^{\circ}$  sous 13 mm en aiguilles jaunes groupées en bouquets.

Après plusieurs cristallisations dans le mélange indiqué, afin d'ôter une résine rouge entraînable par sublimation le P. F. est de  $172^{\circ}$ - $173^{\circ}$ . Le rendement en produit purifié est d'environ 60 p. 100.

**Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 méthyl-1 anthracène.**  $C_{27}H_{22}O_2$ . — La phénylation de la méthyl-1 anthraquinone par le bromure de phénylmagnésium en solution benzénique a été décrite par W. Schlenk et E. Bergmann <sup>(22)</sup>; les auteurs donnent, pour le diquinol obtenu, un P. F. de  $236^{\circ}$ .

J'utilise ici le phényllithium dont la réactivité est si grande que l'on doit opérer à  $0^{\circ}$ , sinon le produit obtenu est très résineux.

Par cette méthode, j'ai préparé avec un rendement de 86 p. 100 un diquinol brut, que l'on purifie dans le toluène bouillant. Le produit cristallise dans le benzène sous forme d'hexagones incolores transparents. Le rendement en produit pur, F. inst. =  $237^{\circ}$ , est de 50 p. 100 de la théorie. Les résidus de cette purification, fondant vers  $200^{\circ}$ , se présentent dans l'éther comme étant un mélange où prédominent les hexagones précédents à côté de prismes allongés, également transparents, mais qui, au bout de quelques heures deviennent opaques à l'œil nu et bruns au microscope : il s'agit là, sans doute, de l'isomère

---

<sup>(21)</sup> F. ULLMANN et W. MINAJEFF, *Ber.*, 1912, 45, 687.

<sup>(22)</sup> W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann.*, 1928, 463, 98.

stéréochimique qui se forme, en faible proportion, lors de cette phénylation. En effet, ces résidus après lavages à l'éther, donnent, par réduction, le même hydrocarbure (F. inst. =  $197^{\circ}$ ) que celui obtenu à partir du diquinol de premier jet.

Je donne ici la technique de phénylation valable dans tous les cas étudiés ultérieurement.

Le réactif est préparé par la méthode ordinaire<sup>(23)</sup>, à partir de 0,3 g de lithium, 4 cm<sup>3</sup> de bromobenzène et 40 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre.

On refroidit extérieurement par un bain d'eau glacée et, tout en agitant mécaniquement, on introduit, en 10 minutes, 1,4 g de méthyl-1 anthraquinone; celle-ci se dissout assez rapidement et le réactif, grisâtre, devient jaune orangé. On termine en agitant 20 minutes à température ordinaire pour achever la dissolution.

Le contenu du ballon est ensuite décomposé par de l'eau glacée. La couche éthérée est distillée au bain-marie. On entraîne à la vapeur le bromobenzène en excès et le diphényle formé. Le solide jaune pâle séparé est débarrassé de sa résine par deux lavages à l'éther; on obtient ainsi 2 g de diquinol fondant vers  $200^{\circ}$ , qu'on purifie par cristallisation dans 15 cm<sup>3</sup> de toluène; 1<sup>er</sup> jet, 1,2 g, P. F. =  $237^{\circ}$ - $238^{\circ}$ ; 2<sup>e</sup> jet, 0,5 g, P. F. vers  $197^{\circ}$ .

Anal. : Tr. : C, 85,4; H, 6,1. — Calc. : C, 85,68; H, 5,86.

**Diphényl-9.10 méthyl-1 anthracène.** C<sub>27</sub>H<sub>20</sub> (II). — W. Schlenk et E. Bergmann<sup>(22)</sup> ont préparé cet hydrocarbure par réduction du diquinol au moyen de formiate de sodium dans l'acide formique anhydre (F. auteurs =  $194^{\circ}$ ).

La réduction du diquinol précédent par IK acétique m'a conduite à cet hydrocarbure, F. inst. =  $197^{\circ}$ , après cristallisation.

Je donne ici la technique de cette réduction, valable pour la préparation de tous les mésodiphénylanthracènes étudiés dans ce travail.

On dissout à chaud 1 g du diquinol précédent dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, puis on ajoute un mélange pulvérisé de 2 g d'iodure de potassium et 2 g d'hypophosphite de sodium; il apparaît une coloration jaune et l'hydrocarbure précipite cristallisé; on laisse 20 minutes au reflux, on sépare et lave à l'eau; on obtient 1,5 g de produit brut jaune pâle qu'on purifie par cristallisation dans le mélange benzène-ligroïne. Cristaux incolores à reflets jaune vert, F. inst.  $197^{\circ}$ - $198^{\circ}$ . Le rendement en produit purifié est d'environ 60 p. 100.

Cet hydrocarbure cristallise dans le benzène, en losanges incolores transparents, le plus souvent tronqués. Les solutions benzéniques présentent une vive fluorescence violette; les solutions sulfocarboniques sont jaunes.

(23) K. ZIEGLER et H. COLONIUS, *Ann.*, 1930, 479, 135.

**Photooxyde de diphenyl-9.10 méthyl-1 anthracène.**  $C_{27}H_{27}O_2$ . — Si on expose 1/2 heure au beau soleil, une solution à 1 g/litre de l'hydrocarbure précédent, dans le sulfure de carbone, on constate une décoloration complète. Une insolation prolongée résinifie rapidement le produit.

Le photooxyde précipite par concentration sous vide de la solution insolée ; il est légèrement gris. Une cristallisation dans l'acétate d'éthyle permet de l'obtenir blanc neige avec un rendement de 35 p. 100. Il se présente alors sous forme de prismes incolores transparents.

Chauffé sous vide, il se décompose brutalement à 170° en dégageant de l'oxygène pur avec un rendement de 56 p. 100 de la théorie.

Dans les résidus de cette décomposition, on a identifié l'hydrocarbure initial, au milieu d'une forte proportion de résines.

**Diméthyl-1.4 anthraquinone.**  $C_{16}H_{12}O_2$ . — De nombreux auteurs <sup>(24)</sup> <sup>(25)</sup> <sup>(26)</sup> ont décrit la condensation du *p*-xylène avec l'anhydride phthalique et la cyclisation de l'acide benzol *o*-benzoïque obtenu. Cette synthèse, très aisée, conduit à une anthraquinone de P. F. inst. = 140°-141° (F. litt. = 140°-141°).

**Diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diméthyl-1.4 anthracène.**  $C_{28}H_{24}O_2$ . — La phénylation de la diméthyl-1.4 anthraquinone par le bromure de phénylmagnésium en solution benzénique a été décrite par R. Scholl et K. Meyer <sup>(27)</sup> : les auteurs indiquent un rendement de 55 p. 100 en diquinol, F. = 221°-222°.

Avec le phényllithium à froid, on obtient un rendement de 80 p. 100 en produit brut, F. = 278°-279°, après purification dans le xylène bouillant. Il cristallise dans le benzène en hexagones incolores transparents. Le rendement en produit pur est de 60 p. 100 de la théorie. Par cristallisation lente dans l'éther acétique des résidus de cette purification fondant vers 230°, on observe, recouvrant les hexagones précédents, les prismes allongés efflorescents, peu nombreux, du deuxième isomère.

Ce dernier a été préparé au laboratoire par G. Ragu, en phénylant la diméthyl-1.4 anthraquinone par le bromure de phénylmagnésium en solution toluénique : il a été obtenu, avec un rendement de 40 p. 100, un diquinol, F. inst. = 266°, qui cristallise dans le benzène en prismes efflorescents identiques à ceux observés précédemment.

<sup>(24)</sup> K. ELBS, *J. Prakt. Chem.*, 1890, 41, 1.

<sup>(25)</sup> G. HELLER, *Ber.*, 1910, 43, 2890.

<sup>(26)</sup> R. SCHOLL et O. BÖTTGER, *Ber.*, 1930, 63, 2128.

<sup>(27)</sup> R. SCHOLL et K. MEYER, *Ann.*, 1934, 512, 112.



**Diphényl-9.10 diméthyl-1.4 anthracène.**  $C_{28}H_{22}$  (III). — Cet hydrocarbure a été décrit par E. de Barry Barnett et J. A. Low <sup>(28)</sup> qui l'ont préparé par phénylation de la diméthyl-1.4 phényl-10 anthrone (aiguilles jaunes, P. F. = 189°).

La réduction de l'un ou de l'autre des diquinols isomères précédents par IK acétique, donne cet hydrocarbure, avec un rendement de 80 p. 100 en produit cristallisé dans l'acétate d'éthyle F. inst. = 189°-190°. Ce produit, en solution dans le benzène ou le sulfure de carbone, présente une vive fluorescence verte.

**Photooxyde de diphényl-9.10 diméthyl-1.4 anthracène.**  $C_{28}H_{22}O_2$ . — Si l'on expose 2 heures, à pâle soleil, une solution de 1 g/litre de l'hydrocarbure précédent dans le sulfure de carbone, on constate que la fluorescence verte a disparu. L'insolation prolongée résinifie rapidement le produit : on a intérêt à accroître la vitesse de photooxydation par dilution (solutions à 0,25 g/litre) et répartition en tubes, ce qui augmente la surface exposée.

Le photooxyde, cristallisé en prismes incolores, ne précipite pas par concentration de la solution isolée ; on est obligé d'amener à sec. Après lavages à l'éther, le résidu jaune brun est cristallisé dans l'acétate d'éthyle ; on obtient alors le photooxyde incolore légèrement jaune avec un rendement de 30 p. 100 ; une deuxième cristallisation ne le décolore pas davantage. Les résidus de purification sont très résineux.

Chauffé sous vide, le photooxyde se décompose brutalement à 170° : il y a dégagement de 56 p. 100 d'oxygène, à côté de  $CO_2$  (2 à 5 p. 100 du volume gazeux total). On n'a pu faire cristalliser les goudrons provenant de cette décomposition.

**Diméthyl-2.3 anthraquinone.**  $C_{16}H_{12}O_2$ . — La condensation de l'o.xylène avec l'anhydride phtalique et la cyclisation de l'acide benzoylbenzoïque obtenu, conduisent, d'après A. Fairboure <sup>(29)</sup>, à un mélange où prédomine la diméthyl-2.3 anthraquinone, à côté de l'isomère-1.2.

D'après l'auteur, la condensation ne donnerait qu'un seul acide : l'acide diméthyl-3'.4' benzoyl-2 benzoïque ; celui-ci a déjà été préparé par K. Elbs <sup>(24)</sup> et G. Heller <sup>(25)</sup>. La méthode d'Heller qui utilise l'o.xylène comme solvant, donne un rendement théorique mais nécessite la mise en œuvre d'une grosse quantité d'o.xylène.

Comme Elbs, on opère dans le sulfure de carbone ; on double la quantité de  $AlCl_3$  ce qui améliore le rendement. La réaction se fait

<sup>(28)</sup> E. DE BARRY BARNETT et J. A. LOW, *Ber.*, 1931, 64, 49.

<sup>(29)</sup> A. FAIRBOURNE, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1573.

déjà à froid ; un chauffage de 3 heures à 60° suffit à l'achever. L'acide obtenu avec un rendement de 65 p. 100, après cristallisation dans l'acide acétique, se présente en prismes incolores contenant encore du solvant facile à chasser par séchage sous vide à 100° ; F. inst. = 170°-171° (F. Heller : 167°).

La cyclisation dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré est réalisée d'après la technique de Fairbourn ; l'auteur a réussi à isoler la diméthyl-2.3 et la diméthyl-1.2 anthraquinone, du produit brut ainsi obtenu. En reprenant par de l'acétone bouillante, les résidus de cristallisation de la diméthyl-2.3 anthraquinone dans l'acide acétique, il a séparé, en faible quantité, un produit, F. = 150°, qu'il a identifié comme étant la diméthyl-1.2 anthraquinone ; il signale que la cristallisation de cette dernière est rapide lorsqu'on amorce avec du produit pur la solution acétonique sursaturée.

Je n'ai pas réussi cette séparation. Après plusieurs cristallisations, dans l'acide acétique, du produit brut de la cyclisation fondant vers 185°, j'ai obtenu la diméthyl-2.3 anthraquinone, F. inst. = 209°-210°, avec un rendement de 40 p. 100 (F. auteurs = 208°).

La cristallisation des résidus dans un excès d'acétone de manière à obtenir une faible quantité de premier jet m'a conduite à un produit dont le P. F. = 158°, augmente par suite de son mélange avec la diméthyl-2.3 anthraquinone ; comme celle-ci, il cristallise en aiguilles presque incolores ; son P. F. monte lentement par cristallisations successives. Je n'ai pas eu plus de succès en remplaçant l'acétone par l'alcool, le benzène, le dioxane ou l'acétate d'éthyle.

**Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 diméthyl-2.3 anthracène.**  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . — La phénylation de la diméthyl-2.3 anthraquinone par le bromure de phénylmagnésium dans l'oxyde de butyle a été décrite par C. F. H. Allen et A. Bell <sup>(30)</sup>. Les auteurs indiquent pour le diquinol cristallisé dans le benzène, puis le dioxane un P. F. = 226°.

Par cette méthode, j'ai préparé, avec un rendement de 35 p. 100, un diquinol, F. inst. = 228°-229°, se présentant sous forme de prismes efflorescents.

Avec le phényllithium, j'obtiens un produit brut avec un rendement de 80 p. 100, F. inst. = 185°-186° ; après cristallisation dans le xylène, il se présente sous forme de prismes incolores transparents. Le rendement en produit purifié est de 65 p. 100. Il donne, par réduction, le même hydrocarbure que celui obtenu à partir du diquinol préparé par le magnésien. Dans les liqueurs mères xyléniques, on observe des prismes efflorescents identiques à ceux observés dans le cas de l'isomère, F. = 228°.

---

<sup>(30)</sup> C. F. H. ALLEN et A. BELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 2408.

**Diphényl-9.10 diméthyl-2.3 anthracène.**  $C_{28}H_{22}$  (IV). — La réduction de l'un ou l'autre des diquinols isomères précédents par IK acétique donne cet hydrocarbure, avec un rendement de 60 p. 100 en produit purifié par cristallisation dans le benzène. Il se présente alors en aiguilles jaune-pâle, F. inst. =  $251^{\circ}$ - $252^{\circ}$ ; ses solutions benzéniques et éthérées présentent une vive fluorescence bleu-violet; ses solutions sulfocarboniques sont jaune pâle.

*Anal.* : Tr. : C, 93,2; H, 6,3. — Calc. : C, 93,81; H, 6,18.

**Photooxyde de diphényl-9.10 diméthyl-2.3 anthracène.**  $C_{28}H_{22}O_2$ . — Si on expose 1 heure à pâle soleil, une solution à 1 g/litre de l'hydrocarbure précédent dans le sulfure de carbone, on constate une décoloration complète. Le photooxyde ne précipite pas par concentration de la solution insolée; on est obligé d'amener à sec. Après lavage à l'éther et cristallisation dans le benzène, il est obtenu sous forme de prismes incolores avec un rendement de 90 p. 100.

Chauffé sous vide, il se décompose à  $180^{\circ}$  : le produit devient jaune car les cristaux du photooxyde sont remplacés par ceux de l'hydrocarbure initial. Il y a dégagement d'oxygène pur avec un rendement de 90 p. 100. Le diphényl-9.10 diméthyl-2.3 anthracène régénéré est parfaitement pur, F. inst. =  $251^{\circ}$ .

**Méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone.**  $C_{16}H_{10}O_3$ . — W. H. Bently, H. D. Gardner et C. Weizmann <sup>(31)</sup>, par condensation du *p*.méthylanisole avec l'anhydre phtalique (10 à 15 heures au reflux dans le sulfure de carbone), obtinrent un produit fondant à  $170^{\circ}$ - $171^{\circ}$  auquel ils attribuèrent la formule de la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone. Quatre ans plus tard, O. Fischer et A. Sapper <sup>(32)</sup> indiquèrent une préparation de la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone par hydrolyse de la chloro-1 méthyl-4 anthraquinone dans la potasse méthylique. Le produit obtenu fondait à  $128^{\circ}$  et sa composition centésimale correspondait de façon satisfaisante avec la composition calculée d'après la formule de la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone.

La condensation du *p*.méthylanisole avec le chlorure ester phtalique, réalisée dans le sulfure de carbone, d'après la technique indiquée par Ch. Dufrasse et A. Allais <sup>(20)</sup>, m'a conduite à un rendement de 25 p. 100 en ester purifié; ce rendement passe à 40 p. 100 si j'opère dans le *p*.méthylanisole comme solvant. Ces rendements sont calculés à partir du phtalate acide de méthyle initial transformé extemporanément en chlorure ester par le chlorure de thionyle <sup>(20)</sup>.

L'ester cristallise dans le méthanol en prismes massifs, incolores, très solubles dans le benzène et l'éther : F. (bain d'acide) =  $80^{\circ}$ - $81^{\circ}$ .

Cet ester est ensuite cyclisé par chauffage de 1/2 heure à  $110^{\circ}$ - $130^{\circ}$  dans 20 fois son poids de  $SO_2H_2$  concentré; on obtient avec un rende-

ment de 60 p. 100. une anthraquinone légèrement verte, qui est purifiée par cristallisation dans le toluène bouillant en présence de noir animal, F. inst. = 130°-131°. Je suis donc en accord avec le résultat de Fischer qui indiquait pour la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone un P. F. de 128°.

Il est vraisemblable que le P. F. trop élevé trouvé par Bentley correspond à une anthraquinone déméthylée, la déméthylation pouvant se produire à la fois pendant la condensation prolongée en présence de chlorure d'aluminium et pendant la cyclisation sulfurique réalisée à une température trop élevée. L'anthraquinone formée serait l'hydroxy-1 méthyl-4 anthraquinone. Cette dernière, préparée par condensation du *p.*crésol avec l'anhydride phtalique <sup>(31)</sup> ou par déméthylation de la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone <sup>(32)</sup> fond en effet à 175°. Bently l'aurait donc obtenue à peu près pure par son procédé.

**Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 méthoxy-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{28}H_{24}O_3$ . — Ce diquinol se prépare par phénylation de la méthoxy-1 méthyl-4 anthraquinone au moyen du phényllithium à froid. J'ai préparé ainsi avec un rendement de 80 p. 100 un produit brut fondant vers 210°. Après cristallisation dans le mélange benzène ligroïne, on a des aiguilles incolores contenant du solvant facile à éliminer par séchage sous vide à 100°, F. inst. = 215°-216°. Rendement en produit purifié : 70 p. 100. La phénylation ne conduit ici qu'à un isomère.

*Anal.* : Tr. : C, 82,2 ; H, 6,0. — Calc. : C, 83,32 ; H, 3,92.

**Diphényl-9.10 méthoxy-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{28}H_{22}O$ . — La réduction du diquinol précédent par IK acétique a donné ce corps anthracénique avec un rendement de 70 p. 100. Cristallisé dans l'éther acétique, il se présente en prismes massifs jaunes, F. crist. = 187°-188°. Ses solutions organiques jaunes présentent une vive fluorescence verte.

*Anal.* : Tr. : C, 89,4 ; H, 6,1. — Calc. : C, 89,80 ; H, 5,93.

**Photooxyde de diphényl-9.10 méthoxy-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{28}H_{22}O_3$ . — Si on expose 1/2 heure à beau soleil, une solution à 1 g/litre du corps anthracénique précédent, dans le sulfure de carbone, on constate une décoloration complète ; l'insolation prolongée résinitifie rapidement le produit. Le photooxyde jaune pâle cristallise

<sup>(31)</sup> W. H. BENTLY, H. D. GARDNER et C. WEIZMANN, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 1926.

<sup>(32)</sup> O. FISCHER et A. SAPPER, *J. Prakt. Chem.*, 1911, 83, 201.

par concentration de la solution insolée en prismes incolores souillés de résine. La purification dans le benzène permet de l'obtenir légèrement jaune. Rendement en photooxyde purifié : 30 p. 100.

La décomposition thermique a lieu brutalement à 180°, avec faible dégagement gazeux. Rendement en oxygène libéré : 3 p. 100 ; il y a aussi formation d'un peu de gaz carbonique. Dans les résidus de décomposition, on a pu identifier, au milieu de résines, le corps anthracénique initial en quantités largement supérieures à celles qui correspondraient à une dissociation de 3 p. 100, ce qui prouverait qu'une partie de l'oxygène libéré s'est fixé sur les molécules voisines.

## CHAPITRE II

### MÉSODIPHÉNYLANTHRACÈNES CHLORÉS

A l'encontre des méthoxyles<sup>(3)</sup>, les atomes de chlore en 1-4 exercent une action stabilisante sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydiphénylanthracènes ; il a été montré, en effet, par Ch. Dufraisse, L. Velluz et R. Demuynck<sup>(11)</sup> que le photooxyde dichloré-1.4 (I) se dissocie à une température plus élevée qu'en l'absence de chlore, bien que le rendement en oxygène libéré soit inférieur (77 p. 100 d'oxygène à 196°-200° pour le photooxydichloro-1.4 diphenyl-9.10 anthracène au lieu de 95 p. 100 à 180° pour le diphenyl-9.10 anthracène).

Cet effet stabilisant du chlore a été confirmé par Ch. Dufraisse et L. Velluz<sup>(10)</sup> dans le cas du photooxyméthoxy-1 chloro-4 mésodiphénylanthracène (II), pour lequel la dissociation se produit à une température plus élevée que dans le cas du photooxyde simplement méthoxylé (150° au lieu de 120°).

J'ai commencé par rechercher l'influence exercée par un seul atome de chlore<sup>(33)</sup> ; le chloro-1 diphenyl-9.10 anthracène (III), donne un photooxyde avec un rendement médiocre (35 p. 100), lequel libère à température normale (175°-180°), de l'oxygène avec un rendement de 75 p. 100. Le chlore en  $\alpha$  ne favorise donc pas le départ de l'oxygène du photooxyde comme le fait le méthoxyle.

En vue d'essayer d'accentuer l'influence du chlore en  $\alpha$ , j'ai étudié le dérivé dichloré-1.5 (IV) : ce corps donne le photooxyde avec un rendement inférieur à celui du dérivé monochloré, et la dissociation thermique du photooxyde donne lieu au dégagement de la même quantité d'oxygène (70 p. 100) à une température légèrement supé-

---

(33) M.-T. MELLIER; *C. R.*, 1944, 249, 188.

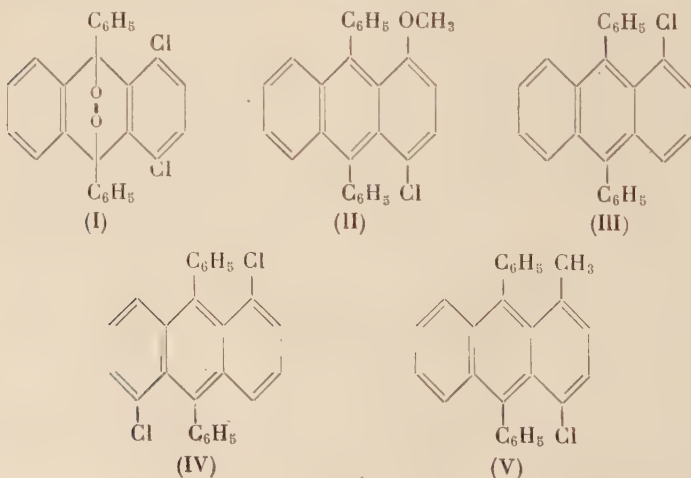


rieure (185°-190°). La comparaison avec le photooxyde diméthoxylé-1.5 ne peut malheureusement pas se faire, car le diméthoxy-1.5 diphényl-9.10 anthracène ne subit pas de transformation lorsqu'on l'irradie en solution étherée, pendant 7 jours au soleil <sup>(6)</sup>.

Si l'on compare l'action du chlore en  $\alpha$  avec celle d'autres groupements, par exemple les méthoxyles, on constate qu'en  $\alpha$  les deux actions sont en sens opposé (facilité de départ de l'oxygène dans le cas du méthoxyle, stabilisation dans le cas du chlore). Par contre, il semblerait qu'en  $\beta$  un halogène ait une influence comparable à celle du méthoxyle <sup>(9)</sup>, si l'on s'en tient au cas du photooxyde du dérivé bromé en 2 <sup>(34)</sup>, pour lequel le dégagement d'oxygène a lieu de la même manière que pour le photooxyde du dérivé  $\beta$ -méthoxylé (rendement de 90 p. 100 à 160°-170°).

Il apparaît comme probable que l'influence du chlore en  $\alpha$  est due à une cause de nature spécifique et non à une cause d'ordre stérique, puisque l'atome de chlore a un rayon d'encombrement spatial du même ordre de grandeur que celui de l'atome d'oxygène du méthoxyle.

J'ai cherché ensuite à conjuguer les influences contraires d'un chlore et d'un méthyle en  $\alpha$ , en préparant le photooxyde du méthyl-1 chloro-4 diphényl-9.10 anthracène (V); celui-ci se forme avec un rendement faible (25 p. 100); il se dissocie à température plus élevée que dans le cas des photooxydes des méthyl-1 et diméthyl-1.4 diphényl-9.10 anthracènes (190° au lieu de 170°) en libérant 77 p. 100 d'oxygène (au lieu de 56 p. 100). On voit ici que l'influence du chlore en  $\alpha$  <sup>(33)</sup> est prépondérante sur celle du méthoxyle :



<sup>(34)</sup> M. et Mme L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 5, 192.

## Partie expérimentale.

**Diphényl-9.10 dihydro-9.10 dihydroxy-9.10 chloro-1 anthracène.**  $C_{26}H_{19}O_2Cl$ . — La phénylation de la chloro-1 anthraquinone par le bromure de phénylmagnésium a été décrite par C. F. H. Allen et A. Bell <sup>(30)</sup>.

Avec le phényllithium, j'ai obtenu, avec un rendement brut de 95 p. 100, l'isomère stéréochimique. La purification dans le xylène conduit, avec un rendement de 60 p. 100 de la théorie, à des prismes incolores,  $F. = 219^{\circ}-220^{\circ}$ .

Comme dans le cas des diquinols méthylés, les résidus de cristallisation contiennent les prismes efflorescents peu nombreux du deuxième isomère, à côté des cristaux transparents du diquinol,  $F. inst. = 219^{\circ}$ .

**Diphényl-9.10 chloro-1 anthracène.**  $C_{26}H_{17}Cl$  (III). — Ce corps anthracénique a été décrit par E. de Barry Barnett, J. W. Cook et J. L. Wilshire <sup>(35)</sup>: les auteurs réduisent directement le produit brut de la phénylation de l' $\alpha$ -chloroanthraquinone par le bromure de phénylmagnésium, au moyen de poudre de zinc dans l'acide acétique bouillant et donnent, pour le produit obtenu, un P. F. de  $185^{\circ}$ .

E. Bergmann et O. Blum Bergmann <sup>(36)</sup> qui utilisent, comme réducteur, l'acide formique au lieu de la poudre de zinc, obtiennent un produit de P. F.  $= 180^{\circ}-182^{\circ}$ .

La réduction du diquinol précédent par IK acétique m'a conduite à ce corps anthracénique,  $F. inst. = 189^{\circ}-190^{\circ}$ , après cristallisation dans l'acétate d'éthyle. Le rendement en produit purifié est de 80 p. 100 de la théorie. Ses solutions sulfocarboniques sont jaune pâle.

**Photooxyde de diphényl-9.10 chloro-1 anthracène.**  $C_{26}H_{17}O_2Cl$ . — Si l'on expose 1/2 heure à beau soleil une solution à 1 g/litre de méso-diphényl  $\alpha$ -chloroanthracène dans le sulfure de carbone, on constate une décoloration complète. Une insolation prolongée résinifie rapidement le produit. Le photooxyde formé, très soluble dans le sulfure de carbone, cristallise en aiguilles prismatiques incolores.

On lave le produit brut à l'acétate d'éthyle, puis on le cristallise dans le mélange benzène-ligroïne. On obtient ainsi un photooxyde cristallisé incolore, avec un rendement de 45 p. 100 de la théorie.

Chauffé sous vide, il se décompose brutalement à  $175^{\circ}-180^{\circ}$  en dégageant de l'oxygène pur avec un rendement de 75 p. 100.

<sup>(35)</sup> E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et J. L. WILTSHIRE, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1724.

<sup>(36)</sup> E. BERGMANN et O. BLUM BERGMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1439.

Les résines provenant de la décomposition, reprises par l'acétone, laissent cristalliser le mésodiphényl  $\alpha$ -chloroanthracène.

**Diphényl-9.10 dihydro-9.10 dihydroxy-9.10 dichloro-1.5 anthracène.**  $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$ . — Ce diquinol se prépare par phénylation de la dichloro-1.5 anthraquinone, au moyen du phényllithium. On obtient, avec un rendement à 90 p. 100, un produit brut que deux lavages au mélange alcool-éther débarrassent de la résine jaune qu'il contient. Après deux cristallisations dans le toluène, on obtient des hexagones incolores, F. inst. =  $273^{\circ}$ - $274^{\circ}$ . Rendement de 65 p. 100.

*Anal.* : Tr. : C, 71,64 ; H, 4,24. — *Calc.* : C, 72,06 ; H, 4,15.

Une fois de plus, on constate, dans les résidus de cristallisation, fondant vers  $240^{\circ}$ , à côté des hexagones précédents, les prismes efflorescents du deuxième isomère.

**Diphényl-9.10 dichloro-1.5 anthracène.**  $C_{26}H_{16}Cl_2$  (IV). — La réduction du diquinol précédent par IK acétique m'a conduite à ce corps anthracénique avec un rendement de 70 p. 100 en produit purifié par deux cristallisations dans le toluène. Il se présente en prismes jaunes, F. inst. =  $231^{\circ}$ - $232^{\circ}$ . Ses solutions organiques jaunes présentent une vive fluorescence bleu-vert.

*Anal.* : Tr. : C, 77,5 ; H, 3,9. — *Calc.* : C, 78,17 ; H, 4,03.

**Photooxyde de diphényl-9.10 dichloro-1.5 anthracène.**  $C_{26}H_{16}O_2Cl_2$ . — Si on expose 2 heures à beau soleil, une solution à 1 g/litre de mésodiphényldichloro-1.5 anthracène dans le sulfure de carbone, la fluorescence a baissé par rapport au témoin non irradié, elle ne diminue pas davantage par insolation prolongée, le produit obtenu est alors très résineux.

Le photooxyde formé, très soluble dans le sulfure de carbone, cristallise en prismes incolores. Après lavages, le produit brut brun pâle est cristallisé dans le mélange benzène-ligroïne, ce qui conduit à un photooxyde blanc légèrement jaune, avec un rendement de 30 p. 100 de la théorie. Les résidus de cristallisation sont très résineux.

La décomposition thermique a lieu brutalement à  $185^{\circ}$ - $190^{\circ}$  : on recueille de l'oxygène pur avec un rendement de 70 p. 100 de la théorie.

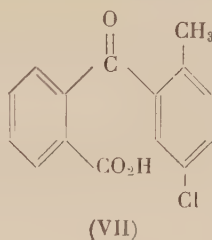
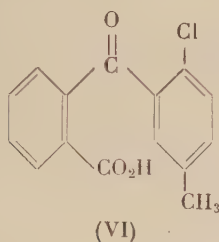
**Chloro-1 méthyl-4 anthraquinone.**  $C_{15}H_9O_2Cl_2$ . — La condensation du *p*.chlorotoluène avec l'anhydride phtalique conduit, d'après G. Heller et K. Schülke<sup>(37)</sup> à un acide benzoyl benzoïque, de P. F. =  $164^{\circ}$ - $165^{\circ}$ ,

(37) G. HELLER et K. SCHULKE, *Ber.*, 1908, 41, 3627.

qui se cyclise dans l'oléum à 20 p. 100 en chlore-1 méthyl-4 anthraquinone, F. : 164°.

En suivant cette technique avec quelques simplifications, j'ai préparé un acide brut fondant vers 155° : il faut une dizaine de cristallisations dans le benzène pour obtenir l'acide, avec un rendement d'environ 5 p. 100, F. inst. = 176°.

Les jets intermédiaires de ces cristallisations successives, fondant entre 150° et 170° sont aussi blancs que le produit pur ; leur cyclisation sulfurique, comme celle de l'acide F. = 176°, conduit à la chloro-1 méthyl-4 anthraquinone, F. inst. = 162°, avec le même rendement de 80 p. 100, ce qui m'a amenée à penser que le produit brut de la condensation était un mélange des deux acides isomères possibles (VI, VII), suivant l'action orientatrice prépondérante du chlore ou du méthyle :



Il aurait été intéressant d'isoler le deuxième isomère dans les résidus de cette cristallisation benzénique : on verra plus loin que la séparation par la différence des solubilités dans deux solvants successifs s'est révélée inopérante. Six heures suffisent pour réaliser la condensation du *p*.chlorotoluène avec l'anhydride phtalique en présence de chlorure d'aluminium sublimé ; la filtration du solide brut, après décomposition par de la glace, permet d'ôter la majeure partie du *p*.chlorotoluène, le reste étant éliminé par des lavages étherés de la solution de l'acide dans du  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  à 10 p. 100 (ce traitement est préférable à l'entraînement du *p*.chlorotoluène à la vapeur, car le produit s'altère lors du chauffage prolongé à 100°). Dans ces conditions, le rendement en acide brut est de 88 p. 100 de la théorie (auteurs : 61 p. 100).

Après de nombreuses cristallisations dans le benzène, on obtient l'acide : F. inst. = 176°-177°, avec un rendement très faible (environ 5 p. 100).

J'avais espéré pouvoir effectuer la séparation du deuxième isomère en cristallisant les résidus dans un autre solvant ; à cet effet, j'ai utilisé l'acétate d'éthyle : le premier jet obtenu à partir d'un résidu de P. F. = 150° et représentant 5 p. 100 du poids initial fond à 161° (P. F. du mélange avec l'isomère de P. F. = 176°; 162°).

En effectuant plusieurs fois de suite de telles cristallisations alternées, même en prenant des premiers jets très faibles, je n'ai pas pu isoler de corps qui donnerait une baisse de P. F. de mélange avec l'isomère 176°; il en est de même en remplaçant l'acétate d'éthyle par l'acide acétique.

J'ai alors essayé de différencier les cristaux de deux isomères en faisant des préparations microscopiques de divers jets intermédiaires dans l'acétate d'éthyle : ils cristallisent tous en losanges parfaits dont le P. F. dépend du jet choisi ; le P. F. d'un quelconque de ces losanges est, dans tous les cas, remonté par suite de son mélange avec un cristal de l'isomère 176°. On est sans doute en présence d'un phénomène de syncristallisation. Ces losanges ayant des P. F. variés suivant le mélange dont ils proviennent, seraient des cristaux mixtes des deux isomères.

On aurait voulu voir si ce phénomène existait aussi pour les dérivés de ces acides, par exemple les esters ; malheureusement les estérifications, soit de l'isomère 176°, soit d'un jet inférieur, ont conduit à des huiles incristallisables.

**Cyclisation des acides *p*.chlorotoluy l *o*.benzoïques.** — L'anthraquinone formée ne dépendant pas du jet choisi, on peut la préparer facilement à partir du mélange brut des acides très bien débarrassé de sa résine par une cristallisation dans le benzène.

Les auteurs indiquent, pour cette cyclisation, un chauffage de 2 heures dans l'oléum à 20 p. 100 ; j'ai constaté que le rendement était aussi satisfaisant en utilisant de l'acide sulfurique concentré. Après purification dans le toluène bouillant en présence de noir animal, du produit brut de la cyclisation fondant à 161°, on obtient, avec un rendement de 70 p. 100 de la théorie (soit de 60 p. 100 par rapport à l'anhydride phtalique initial), la chloro-1 méthyl-4 anthraquinone cristallisée en aiguilles jaune vif, F. inst. = 163°-164°.

**Diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 chloro-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{27}H_{21}O_2Cl$ . — Ce diquinol se prépare facilement par phénylation de la chloro-1 méthyl-4 anthraquinone au moyen du phényllithium. On obtient, avec un rendement de 90 p. 100 un diquinol brut que plusieurs lavages au mélange alcool-éther débarrassent bien de sa résine. Après cristallisation dans le toluène, il se présente sous forme d'hexagones transparents, F. inst. = 250°-251°. Le rendement en produit purifié est de 60 p. 100 de la théorie.

*Anal.* : Tr. : C, 78,4 ; H, 5,1. — *Calc.* : C, 78,54 ; H, 5,09.

On a noté, dans les résidus de cristallisation, fondant vers 210°, la présence des prismes efflorescents du deuxième isomère.



**Diphényl-9.10 chloro-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{27}H_{19}Cl$  (V). — La réduction du diquinol précédent par IK acétique m'a conduite à ce corps anthracénique, avec un rendement de 80 p. 100 en produit brut, F. inst. = 179°-180°. Le P. F. ne change pas après une cristallisation dans le mélange benzène-ligroïne. Ses solutions organiques jaunes présentent une vive fluorescence verte.

*Anal.* : Tr. : C, 85,0 ; H, 5,14. — Calc. : C, 85,60 ; H, 5,02.

**Photooxyde de diphényl-9 10 chloro-1 méthyl-4 anthracène.**  $C_{27}H_{19}O_2Cl$ . — Si on expose 2 heures à beau soleil, une solution à 1 g/litre du corps anthracénique précédent dans le sulfure de carbone, la fluorescence disparaît. Une insolation prolongée résinifie rapidement le produit. Le photooxyde cristallise, par concentration de la solution insolée, en prismes incolores, souillés de résine dont on élimine la majeure partie par plusieurs lavages à l'éther. Par cristallisation dans le sulfure de carbone, le photooxyde est obtenu légèrement jaune avec un rendement de 20 p. 100 de la théorie.

Sa décomposition thermique a lieu brutalement à 190° ; on recueille de l'oxygène pur avec un rendement de 70 p. 100.

Dans les résidus de décomposition, repris au benzène, le mésodiphényl chloro-1 méthyl-4 anthracène cristallise.

### CHAPITRE III

#### HÉTÉROCOERDIANTHRONE

Par sa position transannulaire, l'oxygène forme dans les photooxydes anthracéniques un édifice bicyclique de haute stabilité, comme Ch. Dufraisse l'a fait ressortir antérieurement <sup>(38)</sup> ; réciproquement, le départ de l'oxygène ramène la molécule à une autre forme stable, la structure anthracénique. Il ne pouvait faire de doute que tout changement apporté à la stabilité de l'édifice, spécialement dans les tensions internes, devait retentir sur le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone. L'un des moyens de modifier l'état de tension consiste à créer des cycles supplémentaires. L'hétérocoerdian-

---

(38) CH. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 6, 422.

throne (I) est un des corps qui pouvait correspondre à l'un des buts proposés ; comparé, en effet, aux mésodiarylanthracènes étudiées jusqu'ici, ce corps se singularise par une double cyclisation supplémentaire, intéressant directement le système des deux mésocarbones, siège de la photooxydabilité réversible. L'hétérocoerdianthrone est donc prédisposée par cette particularité de constitution à donner le photooxyde anthracénique (II). Or, Scholl et Meyer <sup>(39)</sup> ont bien constaté que le corps était photooxydable, mais ils ont indiqué comme produit résultant le dihydroxyde (III). Il y avait là une anomalie à éclaircir.

L'étude de la photooxydation de ce corps a donc été reprise ; exposées à la lumière, les solutions sulfocarboniques d'hétérocoerdianthrone s'oxydent avec une extrême vitesse <sup>(40)</sup>, leur magnifique teinte violette disparaît complètement, pour donner un liquide rigoureusement incolore, en un temps qui n'excède pas 3 secondes en plein soleil. Cette vitesse est particulièrement élevée. De la liqueur on retire le photooxyde normal (II), cristaux incolores, mais se teintant rapidement en violet à la lumière par régénération partielle du corps primitif. Chauffé, le photooxyde se dissocie à température relativement peu élevée, 150°, en libérant de l'oxygène pur avec un rendement de 95 p. 100 et en laissant un résidu d'hétérocoerdianthrone pratiquement pure. En somme, la photooxydation et son inverse, la dissociation, se produisent normalement, conformément aux prévisions. Il n'y aurait donc pas lieu d'y insister sans le désaccord apparent avec les données de Scholl. J'ai alors repris la technique de ce dernier, qui opérait en pyridine. Effectivement si l'on isole pendant 6 heures une solution pyridinique d'hétérocoerdianthrone, en terminant par un chauffage avec du noir animal, on obtient un mélange contenant, outre le photooxyde (II), le corps dihydroxylé (III) décrit par Scholl. Ce qui trompe dans les essais en pyridine, c'est que, contrairement aux essais en sulfure de carbone, les solutions n'arrivent jamais à décoloration complète ; la teinte baisse d'abord rapidement à la lumière, puis se fixe à une intensité notable, laissant supposer que la réaction est lente. En fait, l'insolation prolongée n'aboutit qu'à l'attaque progressive du photooxyde formé dans les premiers instants. Si au lieu d'irradier pendant 6 heures, on arrête l'action de la lumière au bout de 3 minutes seulement, on n'obtient que du photooxyde et l'opération va comme en sulfure de carbone, sauf que la purification est plus laborieuse et donne un rendement moindre en cristaux inco-

---

<sup>(39)</sup> R. SCHOLL, H. K. MEYER et W. WINKLER, *Ann.*, 1932, 494, 201.

<sup>(40)</sup> CH. DUFRAISSE et Mlle M.-T. MELLIER, *C. R.*, 1942, 215, 541.

lores, par suite de la difficulté d'éliminer les dernières traces du produit initial fortement coloré. Le peroxyde résultant se comporte comme celui qui provient du sulfure de carbone et, entre autres, se dissocie lui aussi, avec un rendement de 95 p. 100 en oxygène pur. Le simple changement de solvant n'est donc pas la seule cause de l'hydrogénation. J'ai vérifié que le traitement au noir animal transformait partiellement le photooxyde en corps dihydroxylé, qui pourrait provenir aussi en partie de l'excessive prolongation de l'action de la lumière.

Le fait le plus saillant qui ressort de cette étude est une limitation de la photooxydation quand on opère en pyridine. Il se rattache à la question, toujours en suspens, de l'existence d'un équilibre de photooxydation dont il a été discuté antérieurement au sujet du rubrène. Si un tel équilibre existe, il résulte d'une compensation entre les deux réactions inverses : photooxydation et dissociation de l'oxyde. Il importait donc de voir si la deuxième réaction avait lieu dans les mêmes conditions que la première. C'est ce que j'ai constaté : les solutions incolores de photooxyde en pyridine prennent rapidement, à la lumière, une teinte rose identique à celle que l'on obtient par la voie opposée de la décoloration des solutions d'hétérocoerdianthrone. Comme contrôle, j'ai photooxydé le colorant, mais cette fois-ci dans l'oxygène à la pression ordinaire. La décoloration va plus loin qu'en présence d'air sans devenir complète, comme en solution sulfocarbonique ; de plus, par retour à l'air, la lumière remonte la teinte de la liqueur au même point que dans le témoin irradié uniquement dans l'air. Il se manifeste par là une pression limite d'oxygène, dont la valeur correspondant au seuil de coloration est supérieure à une atmosphère. On voit reparaître ainsi la notion de tension de photodissociation, qui avait été soulevée jadis par des expériences analogues sur le rubrène, à ceci près que la tension limite de l'oxygène pour le seuil de coloration, était beaucoup plus basse (de l'ordre de 5 mm de mercure). Toutefois la difficulté rencontrée alors pour conclure à un état d'équilibre vrai se retrouve encore ici, et elle est même plus formelle, puisque l'on constate effectivement une réaction de réduction du photooxyde : l'état apparent d'équilibre n'est-il pas en réalité un état de régime entre la photooxydation du colorant et sa régénération par réduction photochimique de l'oxyde aux dépens du solvant ? Auquel cas, à la place de l'équilibre, ce serait une consommation continue d'oxygène qui s'établirait.

Pour compléter l'étude de l'influence des cyclisations hexagonales supplémentaires, je voulais m'adresser à l'homéocoerdianthrone (IV) qui présente un grand intérêt par la dissymétrie de sa structure ; malheureusement, je n'ai pas pu en réaliser la synthèse.

La méthode de préparation de l'hétérocoerdianthrone de Scholl et

Meyer <sup>(1)</sup> n'est pas applicable ici, puisque la phénylation du chlorure de l'acide anthraquinone dicarboxylique-1.4 ne donne pas de dilactone.

Une autre voie d'accès était l'oxydation des méthyles du diméthyl-1.4 diphényl-9.10 anthracène ou du diquinol correspondant : on pouvait espérer la cyclisation avec formation du noyau de l'homéocoordianthrone. Scholl et Meyer n'ont pas réussi à oxyder le diquinol diméthylé-1.4 <sup>(2)</sup> : j'ai constaté en effet sa résinification rapide dans  $\text{SO}_2\text{H}_2$  concentré ou le mélange de Scholl (mélange de  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NaCl}$  fondus). Cette sensibilité aux oxydants a été observée dans le cas du diméthyl-1.4 mésodiphénylanthracène : celui-ci se résinifie dans  $\text{SO}_2\text{H}_2$  concentré dès  $50^\circ$  ou même à froid par action d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

Un brevet américain <sup>(3)</sup> a indiqué une méthode d'obtention d'un colorant qui devait être l'homéocoordianthrone, par cyclisation dans le mélange de Scholl du dibenzoyl-1.4 anthracène provenant de la phénylation du dichlorure de l'acide anthracène dicarboxylique-1.4. Je n'ai pas eu plus de succès avec ce procédé : je n'ai pu obtenir qu'une résine orangée.

Les cyclisations hexagonales supplémentaires dans la molécule du diphénylanthracène n'apportent aucun obstacle au phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone. Par contre, il n'en est pas de même pour les cyclisations pentagonales.

Le rubicène (diphénylène-1.9.10.5 anthracène) (V) est particulièrement résistant à l'action de la lumière <sup>(4)</sup> : ses solutions sulfocarboniques diluées subissent sans altération une insolation de 40 heures en plein soleil. Il semble même que le rubicène protège le sulfure de carbone de son oxydation à la lumière : en effet, ce dernier insolé pendant le même temps est fortement altéré par suite de la formation d'une résine brune alors que la solution de rubicène demeure intacte.

Chez le rubicène, les cycles surajoutés sont en position trans l'un par rapport à l'autre, tout comme dans l'hétérocoordianthrone. Il aurait été souhaitable de faire une comparaison avec la structure (VI) dans laquelle les diphénylènes se trouvent en vis-à-vis.

A défaut de l'isomère (VI) du rubicène, je me suis adressée au mésodiphénylène naphtacène (VII) qui présente justement la disposition voulue. Cet hydrocarbure, préparé par Ch. Dufraisse <sup>(4)</sup>, il est

---

<sup>(1)</sup> R. SCHOLL et H. K. MEYER, *Ann.*, 1934, 512, 112.

<sup>(2)</sup> A. P. 1, 991 687.

<sup>(3)</sup> CH. DUFRAISSE et Mlle M.-T. MELLIER, *G. R.*, 1942, 215, 576.

<sup>(4)</sup> CH. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1857.



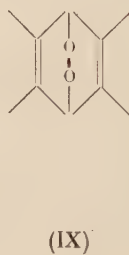
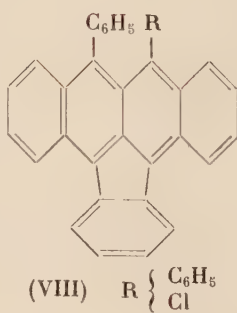
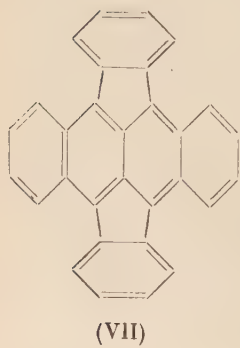
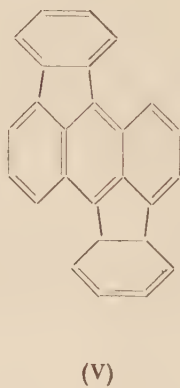
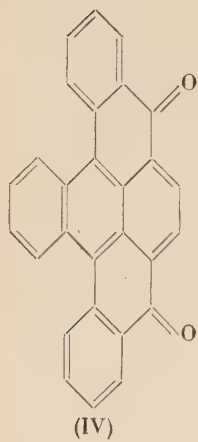
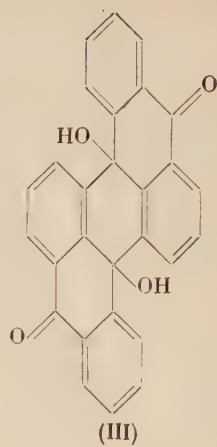
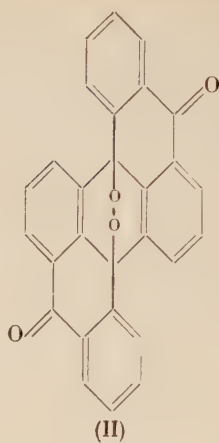
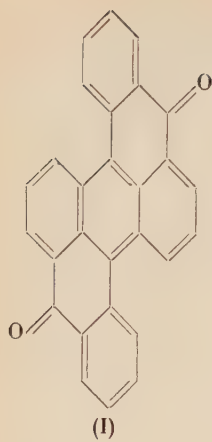
vrai, est un benzologue de (VI), c'est le correspondant en série naphtacénique du corps anthracénique (VI); toutefois, le changement importe peu en l'occurrence puisque, toutes choses égales d'ailleurs, les naphtacènes sont plus photosensibles que les anthracènes. Or, le diphénylène naphtacène (VII) est tout aussi résistant que le rubicène à la photooxydation.

En dépit de ce que donneraient à prévoir ces deux exemples, la la cyclisation pentagonale unique ne modère pas l'action de la lumière; c'est même le contraire qui se produit avec les deux dérivés du mésophénylène naphtacène (VIII) le diphénylphénylène naphtacène ( $R = C_6H_5$ ) et le chlorophénylphénylène naphtacène ( $R = Cl$ ). Les deux composés, violet foncé en solutions sulfocarboniques, se décolorent rapidement à la lumière en fournissant les photooxydes incolores normaux, avec des rendements, satisfaisants (62 p. 100), pour le premier, assez médiocres (20 p. 100) pour le second. Ce qui est inhabituel, en revanche, c'est la pyrolyse qui prend un tour explosif assez rarement rencontré chez les photooxydes, quand les mésosommets ne portent pas d'hydrogène. La décomposition brusque se produit vers  $150^\circ$  en libérant 24 p. 100 d'oxygène, pour le photooxydiphénylphénylène naphtacène et, dès  $90^\circ$ , avec libération de 5 p. 100 d'oxygène seulement pour le corps chloré: de plus, on constate, dans les deux cas, la présence de  $CO_2$ , nouveau témoin, après le faible rendement en oxygène, d'une attaque énergique de la molécule.

Les cyclisations pentagonales intéressant les mésosommets perturbent donc profondément le phénomène de l'union labile. Leur influence doit revenir sans doute à diminuer la stabilité du photooxyde en déformant le système bicyclique (IX), qui en arrive même à n'être plus viable avec deux cyclisations pentagonales: de là résultent, en premier lieu, la résistance à la photooxydation du rubicène (V) et du diphénylène naphtacène (VII) et, en second lieu, la décomposition thermique prématurée des photooxydes des naphtacènes monocyclisés (VIII). Quant à la destruction par pyrolyse de la molécule de ces derniers, elle s'explique par la dissymétrie de la structure qui favorise l'attaque chimique, conformément à une règle très générale.

La cyclisation hexagonale aromatique, au contraire, a la propriété bien connue de s'associer indéfiniment à elle-même, sans tension, dans les structures les plus variées, comme les plus complexes, pyrène, perylène, anthranthrène, peropyrène, coronène, etc., tous corps très stables et donnant de nombreux dérivés aussi stables. On conçoit dès lors que les cyclisations supplémentaires hexagonales, de l'hétérocoerdianthrène (I) n'apportent aucun obstacle au fonctionnement photochimique de la structure diarylanthracénique, voire même qu'elle la favorise, comme, en mécanique, certaines articulations supplémentaires, judicieusement disposées, facilitent les mouvements des pièces mobiles.





## Partie expérimentale.

**Photooxyde de l'hétérocoerdianthrone.**  $C_{28}H_{14}O_4$  (II). — Si on expose à la lumière solaire, quelques centimètres cubes de solution sulfocarbonique à 0,5 g/litre d'hétérocoerdianthrone (I) préparée par la méthode de Scholl et Meyer <sup>(39)</sup>, on constate que la belle teinte rouge violacée disparaît complètement pour donner un liquide rigoureusement incolore, en un temps qui n'excède pas 3 secondes à beau soleil. Par concentration sous vide de la solution insolée, on obtient le photooxyde en prismes incolores qui se teintent rapidement en mauve rosé à la lumière, par régénération partielle du corps primitif ; les traitements ont été effectués à la demi-obscurité.

La décomposition thermique du photooxyde a lieu à  $150^\circ$  : les cristaux incolores sont remplacés par ceux, violet foncé, du corps primitif ; il y a libération d'oxygène pur avec un rendement de 95 p. 100. Le résidu de la décomposition est de l'hétérocoerdianthrone pure, F. inst. =  $358^\circ$ .

Scholl et Meyer <sup>(39)</sup> avaient indiqué comme produit résultant de la photooxydation la dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 hétérocoerdianthrone (III). En appliquant leur méthode de photooxydation (dans la pyridine, 6 heures d'insolation), j'ai obtenu une solution rose fraise qui ne pâlit pas par le traitement à  $100^\circ$  en présence de noir animal, indiqué par les auteurs.

Après concentration sous vide, j'ai précipité par l'eau un produit rose pâle qui, chauffé, dégage de l'oxygène pur avec un rendement correspondant à une proportion de photooxyde de 30 p. 100. Le résidu de cette décomposition fond lentement vers  $300^\circ$  ; par évaporation de sa solution sulfocarbonique on obtient, à côté des tablettes violet foncé d'hétérocoerdianthrone, des prismes incolores transparents constitués par le dihydroxyde.

Le produit d'insolation prolongée en pyridine est donc un mélange dans lequel, à côté du photooxyde normal (II) prédomine le dihydroxyde (III) ; celui-ci peut être préparé par une autre voie : oxydation de l'hétérocoerdianthrone au moyen d'acide chromique.

Dans les essais en pyridine, contrairement aux essais en sulfure de carbone, on n'aboutit jamais à une décoloration complète : mais si au lieu d'irradier 6 heures, comme l'ont fait Scholl et Meyer, on arrête l'action de la lumière au bout de 3 minutes seulement, on obtient, par évaporation de la solution rose pâle, les cristaux incolores du photooxyde, teintés en rose par des traces de produit initial ; sa décomposition thermique, comme celle du photooxyde provenant du sulfure de carbone, libère 95 p. 100 d'oxygène pur avec régénération d'hétérocoerdianthrone ; lors de l'insolation prolongée, le photooxyde

formé au bout de 3 minutes subit une hydrogénation et se transforme partiellement en dérivé dihydroxylé (III).

J'ai traité quelques minutes à 100° en présence de noir animal la solution pyridinique irradiée 3 minutes, ne contenant, par conséquent, que du photooxyde. Chauffé, le produit mauve rosé ainsi obtenu, dégage de l'oxygène pur en quantité correspondant à une proportion de photooxyde de 50 p. 100. Les résidus de décomposition fondant à 320°, contiennent des prismes incolores à côté des tablettes foncées d'hétérocoerdianthrone le dérivé dihydroxylé se forme donc aussi dans ce cas.

J'ai constaté qu'il existe une limitation de la photooxydation en solution pyridinique, puisqu'il n'y a pas une décoloration complète, donc une transformation intégrale en photooxyde. J'ai vérifié que la photodissociation de l'oxyde se produisait aussi ; pour cela, j'ai insolé une solution pyridinique de photooxyde pur préparé en sulfure de carbone ; et j'ai constaté qu'elle prenait, en quelques minutes, une teinte rose identique à celle obtenue à partir d'une solution d'hétérocoerdianthrone insolée le même temps.

Cet équilibre dépend de la pression d'oxygène ; si on photooxyde l'hétérocoerdianthrone en pyridine, dans l'oxygène à pression normale, la décoloration va plus loin qu'en présence d'air, sans toutefois devenir complète ; par retour à l'air, la lumière remonte la teinte de la liqueur au même point que dans le témoin irradié à l'air. Il existe donc une pression limite d'oxygène dont la valeur correspondant au seuil de coloration serait supérieure à une atmosphère.

**Essais d'obtention de l'homéocoerdianthrone.**  $C_{28}H_{14}O_2$  (IV). — Scholl et Meyer <sup>(41)</sup> pensaient obtenir l'homéocoerdianthrone par oxydation du diquinol diméthylé-1.4 ; il n'ont pas réussi. J'ai repris cette réaction et j'ai constaté, en effet, sa résinification rapide dans  $SO_4H_2$  concentré ou dans le mélange de Scholl (mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium fondus) ; cette sensibilité aux oxydants a été également observée dans le cas du mésodiphénylanthracène diméthylé-1.4 : ce dernier, par exemple, se résinifie dans  $SO_4H_2$  concentré dès la température de 50°, ou même à froid par action d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

Selon un brevet américain <sup>(42)</sup>, une méthode d'obtention de l'homéocoerdianthrone était la cyclisation dans le mélange de Scholl, du dibenzoyl-1.4 anthracène provenant de la phénylation du dichlorure de l'acide anthracène dicarboxylique-1.4.

Je n'ai pas eu plus de succès avec ce procédé : j'ai préparé sans difficultés l'acide anthracène dicarboxylique-1.4 F. inst. = 316° (F. litt. vers 320°) par réduction de l'antraquinone correspondante <sup>(24)</sup> ; son dichlorure obtenu quantitativement au moyen de chlorure de thionyle <sup>(42)</sup> est un produit cristallisé en aiguilles rouges

de F. inst =  $174^{\circ}$ - $175^{\circ}$ . La phénylation de ce dernier, dans les conditions indiquées par le brevet, m'a conduite à une résine orangée. En opérant 1/2 heure à froid dans le sulfure de carbone, j'obtiens, avec un rendement d'environ 10 p. 100 un produit jaune qui cristallise en prismes (F. vers  $350^{\circ}$ ) dans l'acide acétique et qui, dans le mélange de Scholl, donne rapidement une résine brune insoluble dans les solvants usuels. Il ne s'agit certainement pas du dibenzoyl-1.4 anthracène, car l'analyse ne correspond pas à la théorie. Calc. pour  $C_{28}H_{18}O_2$  : C, 87,02 ; H, 4,69. — Tr. : 72,80 et 4,38.

Quel que soit l'intérêt d'une étude plus poussée de cette condensation, les circonstances ne m'ont pas permis de la poursuivre.

**Essais de photooxydation du rubicène.**  $C_{26}H_{14}$  (V). — Cet hydrocarbure est particulièrement résistant à l'action de la lumière : ses solutions sulfocarboniques diluées (0,2 g/litre) subissent sans altération une insolation de 40 heures en plein soleil ; il semble même que le rubicène protège le sulfure de carbone de son altération à la lumière ; en effet, ce dernier insolé pendant le même temps est fortement altéré par suite de la formation d'une résine brune alors que la solution de rubicène demeure intacte.

**Essais de photooxydation du mésodiphénylène-naphtacène.**  $C_{30}H_{16}$  (VII). — J'ai insolé une solution bleue très fluorescente de diphénylène-naphtacène (III) dans le sulfure de carbone. Le produit initial, tout aussi résistant que le rubicène à la photooxydation, a été récupéré par concentration de la solution irradiée 15 heures à beau soleil ; il est alors souillé des résines provenant de l'altération du sulfure de carbone.

**Photooxyde de diphenylphénylène naphtacène.**  $C_{36}H_{22}O_2$ . — Si on insole 1 minute à beau soleil, la solution violet-rouge, à 0,5 g/litre du dérivé phénylé (VIII) ( $R=C_6H_5$ ) dans le sulfure de carbone, on observe la décoloration presque complète ; cette dernière n'est pas améliorée par une insolation prolongée. Le photooxyde ( $C_{36}H_{22}O_2$ ) cristallise en prismes incolores par concentration sous vide de la solution insolée. Le rendement en produit blanc, lavé au sulfure de carbone est de 60 p. 100 de la théorie. Sa décomposition thermique, explosive, a lieu vers  $150^{\circ}$  avec libération de 24 p. 100 d'oxygène ; le gaz recueilli contient, en outre, 20 p. 100 de gaz carbonique, ce qui témoigne d'une attaque profonde de la molécule ; le résidu de la décomposition est, en effet, très goudronneux.

**Photooxyde de chlorophénylphénylène naphtacène.**  $C_{30}H_{17}O_2Cl$ . — Par suite de l'extraordinaire pouvoir de coloration du chlorophényl-

phénylène naphtacène (VIII) ( $R = Cl$ ), il est nécessaire d'employer de grandes dilutions (0,05 g/litre) car les solutions à 0,5 g/litre, par exemple, sont trop foncées, par suite trop fortement absorbantes vis-à-vis de la lumière solaire, ce qui entrave la photooxydation.

Le photooxyde est obtenu comme dans le cas du dérivé diphenylé, avec seulement un rendement de 25 p. 100 en produit incolore. Chauffé, il se décompose à 150°, en laissant un résidu goudronneux et en ne dégageant que peu d'un gaz formé pour la moitié environ de gaz carbonique; le rendement en oxygène libéré est de 5 p. 100 de la théorie.

*(Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique).*

---

*Le Gérant : G. MASSON.*

---

DÉPÔT LÉGAL : 1955, 3<sup>e</sup> TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2107, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup>, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 3217. — 9-1955.

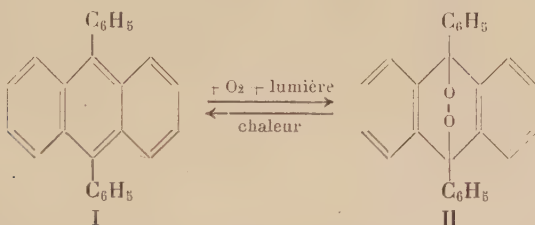


# THIOÉTHERS MÉSODIPHÉNYLANTHRACÉNIQUES (\*)

Par ROBERT PANICO

## INTRODUCTION

Le but initial de ce travail était l'étude de la photooxydation des mésodiphénylanthracènes sulfurés. La structure mésodiarylanthracénique, I, possède, on le sait, la propriété de fixer, sous l'action de la lumière, l'oxygène atmosphérique en donnant un photooxyde, II, dissociable, par chauffage, en ses constituants initiaux.



Ce phénomène, dont la découverte revient à Ch. Dufraisse et A. Étienne (1), a fait l'objet de nombreuses recherches. En dehors de Ch. Dufraisse et de ses élèves, d'autres chercheurs se sont penchés sur le problème, en vue de déterminer le mécanisme de la formation et de la décomposition thermique du photooxyde. Jusqu'à présent, la question reste assez obscure. Cependant des résultats importants ont pu être enregistrés, en particulier grâce à l'étude des diphénylanthracènes méthoxylés. Il a été constaté, en effet, que la présence de méthoxyles accroît, quelquefois d'une manière considérable, la mobilité de l'oxygène de certains photooxydes (2). L'intérêt de ces observations doit être attribué, non seulement aux renseignements qu'elles ont apporté sur les corps étudiés, mais surtout au fait que la théorie de la résonance a permis d'en donner une explication satisfaisante (3) (4).

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, et soutenue le 3 juin 1955.

(1) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *C. R. Ac. S.*, 1935, 201, 280.

(2) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 171.

(3) Ch. DUFRAISSE, R. DEMUYNCK et A. ALLAIS, *C. R. Ac. S.*, 1942, 215, 487.

(4) Ch. DUFRAISSE, Chr. PINAZZI et J. BAGET, *C. R. Ac. S.*, 1943, 217, 375.

Le présent travail a pour point de départ l'analogie entre l'atome de soufre et l'atome d'oxygène. Dans le cas des composés méthoxylés, les groupements apportent, dans la molécule anthracénique, des atomes d'oxygène aptes à participer, par leurs doublets libres d'électrons, à la résonance de la structure. Il en résulte un plus grand nombre de formules mésomères, d'où accroissement de la stabilité du diphenylantracène et, par conséquent, une plus grande tendance du photooxyde à la décomposition.

Il était tout indiqué d'étudier de la même façon l'influence des fonctions sulfurées. En effet, l'atome d'oxygène et l'atome de soufre peuvent jouer des rôles semblables, grâce à leurs paires électroniques libres. L'atome de soufre possède même un doublet chimiquement plus actif que celui de l'oxygène, et dont la plus grande mobilité le rend particulièrement apte à un phénomène de mésomérie. Enfin, outre son aptitude à la mésomérie, l'atome de soufre des thioéthers peut former des composés d'addition (dérivés sulfoxonium, sulfoxydes et sulfones), dans lesquels les doublets libres d'électrons se trouvent bloqués, partiellement ou complètement, à l'état de liaison coordinative.

Cette propriété n'est pas utilisable pour son équivalent dans le groupement méthoxyle, dont la tendance à la formation de dérivés oxonium stables est pratiquement nulle. Dans le cas des sulfones, l'influence du groupement devrait être nettement modifiée. Il y a donc là une possibilité pour la mise en évidence de l'effet de mésomérie. De plus, l'atome de soufre des thioéthers, outre son influence propre vis-à-vis du phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone, pourrait constituer un accepteur d'oxygène, soit à la photooxydation, soit à la dissociation. Le comportement photochimique des thioéthers mésodiphenylantracéniques  $\beta$  s'est avéré conforme aux prévisions, quant à la mobilité de l'oxygène photooxydique; par contre, je n'ai pas pu isoler de produit d'oxydation défini dans les résidus résineux de la thermolyse du photooxyde. Le blocage d'un doublet de l'atome de soufre diminue la sensibilité à la photooxydation, mais ne modifie pas sensiblement le comportement du photooxyde. Dans le cas de la sulfone, au contraire, la labilité de l'oxygène est voisine de celle qu'on observe chez le photooxyde du mésodiphenylantracène simple.

L'obtention du méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène à partir du dérivé monosulfoné du diphenyl-9.10 anthracène a permis de confirmer la constitution de ce corps qu'avaient proposée A. Étienne et R. Heymès <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup>.

---

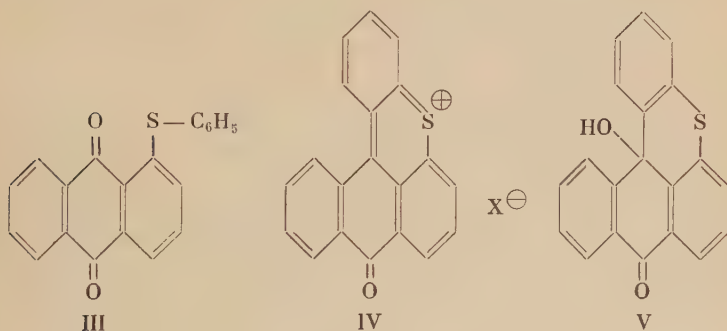
<sup>(5)</sup> A. ÉTIENNE et R. HEYMÈS, *C. R. Ac. S.*, 1948, 227, 1252.

<sup>(6)</sup> Ch. DUFRAISSE et R. PANICO, *C. R. Ac. S.*, 1949, 229, 273.

J'ai étendu le travail aux thioéthers  $\alpha$  pour lesquels les phénomènes pouvaient se trouver perturbés par suite de l'encombrement stérique : l'absence d'halochromie du diquinol, la difficulté d'oxydation du méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène en sullone, peuvent être justifiées par des considérations stériques : le phényle situé sur le mésosommet générerait le groupement sulfuré volumineux placé sur le sommet  $\alpha$ .

Le comportement photochimique du mésodiphénylanthracène  $\alpha$  thiométhylé présente une particularité : la formation du photooxyde est concurrencée par une importante résinification.

J'ai préparé également d'autres thioéthers  $\alpha$  : benzylthio-1, phénylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène, ainsi que le coerthiène et ses dérivés qui sont en effet des thioéthers anthracéniques dans lesquels le substituant sulfuré est engagé dans une hétérocyclisation hexagonale. Decker et Würsch <sup>(7)</sup> avaient ébauché l'étude de quelques composés de cette série : ces auteurs avaient cyclisé la phénylthio-1 anthraquinone, III, en sel de coerthionium, IV, qui, par neutralisation, a donné le coerthionol, V.



Partant de ce dernier composé, j'ai préparé le phényl-10 coerthiène en vue de déterminer son comportement photochimique. Le phényl-10 coerthiène est, en effet, un diphenyl-9.10 anthracène dont l'un des phényles est engagé dans une hétérocyclisation hexagonale ; il est donc susceptible de donner un photooxyde dissociable : c'est ce que l'expérience a montré.

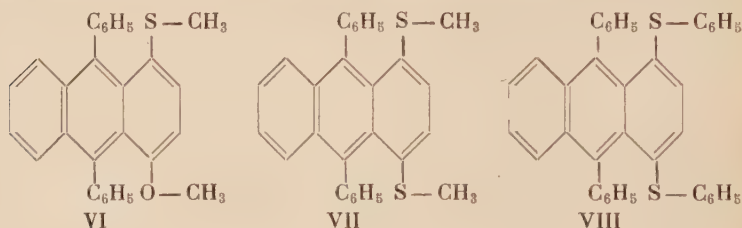
Le phényl-10 coerthiène et la sulfone correspondante possèdent une très grande sensibilité à la lumière, à tel point que leur préparation a dû être effectuée à l'obscurité. Une propriété semblable avait déjà été constatée par Ch. Dufraisse et J. Baget dans le cas du phé-

(7) H. DECKER et A. WÜRSCH, *Liebigs Ann. Chem.*, 1906, 348, 239.

nyl-10 coeroxène<sup>(8)</sup>. La photosensibilité du phényl-10 coerthiène est diminuée par l'oxydation au soufre, en sulfone.

Au cours des travaux de préparation du méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène, j'ai observé sur le diquinol correspondant un phénomène d'halochromie intense, mais fugace : avec l'acide chlorhydrique, il se forme un dérivé chloré sur le noyau. Un cas semblable avait été indiqué par J. Robert<sup>(9)</sup> dans le cas du dérivé méthoxylé correspondant. Le diol dérivant du phényl-10 coerthiène donne un phénomène d'halochromie très intense, même avec les acides faibles, alors que la formation de sels colorés avec le coerthionol nécessite, à froid du moins, l'emploi d'acides forts.

Pour pousser plus avant la comparaison de l'influence du méthoxyle et de celle du thiométhyle, j'ai préparé des dérivés disubstitués en 1.4 : le méthylthio-1 méthoxy-4 diphenyl-9.10 anthracène, VI, le bisméthylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène, VII, ainsi qu'un corps voisin, le bisphénylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène, VIII.



Parmi ces trois corps, les deux premiers sont les analogues sulfurés du diméthoxy-1.4 diphenyl-9.10 anthracène dont le photooxyde est spontanément dissociable à température ambiante. La position des substituants est la plus favorable au phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone. Néanmoins, les thioéthers VI et VII ont un comportement anormal à la photooxydation. La résinification observée chez les thioéthers  $\alpha$  est ici prépondérante, totale pour VI et très importante pour VII dont le photooxyde, obtenu avec un rendement de 10 p. 100, seulement, ne présente pas du tout les propriétés de son analogue oxygéné.

La préparation des thioéthers VI, VII et VIII se fait à partir des anthraquinones correspondantes ; seules, les deux premières étaient connues. Toutefois, j'ai été amené à rectifier, pour ces deux corps, les constantes physiques indiquées dans la littérature.

Enfin, ce travail sur les dérivés sulfurés mésodiphénylanthracéniques a été complété par l'enregistrement des spectres d'absorption, dans

<sup>(8)</sup> Ch. DUFRAISSE et J. BAGET, *C. R. Ac. S.*, 1945, 220, 47.

<sup>(9)</sup> J. ROBERT, *C. R. Ac. S.*, 1951, 232, 1221.

l'ultra-violet et le visible, d'un certain nombre de composés. Leur présentation fera l'objet d'une discussion à part.

L'exposé de ces recherches est divisé en cinq parties.

*Chapitre premier.* — Le méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène. Dérivés d'oxydation. Photooxydes.

*Chapitre II.* — Thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\alpha$ .

*Chapitre III.* — Coerthiène et composés apparentés.

*Chapitre IV.* — Bisthioéthers mésodiphénylanthracéniques-1.4.

*Chapitre V.* — Etude spectrographique.

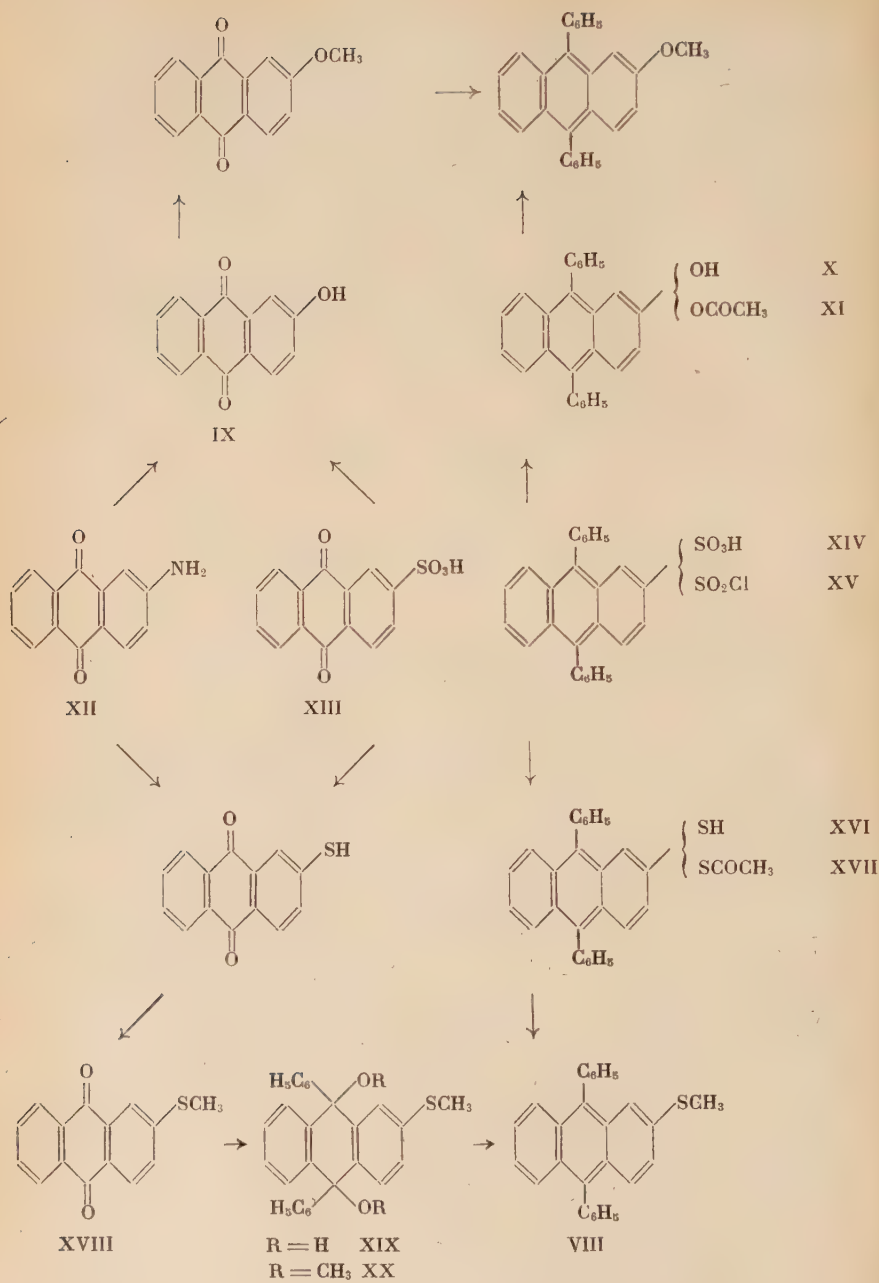
## CHAPITRE PREMIER

### Le méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène.

#### Dérivés d'oxydation. Photooxydes.

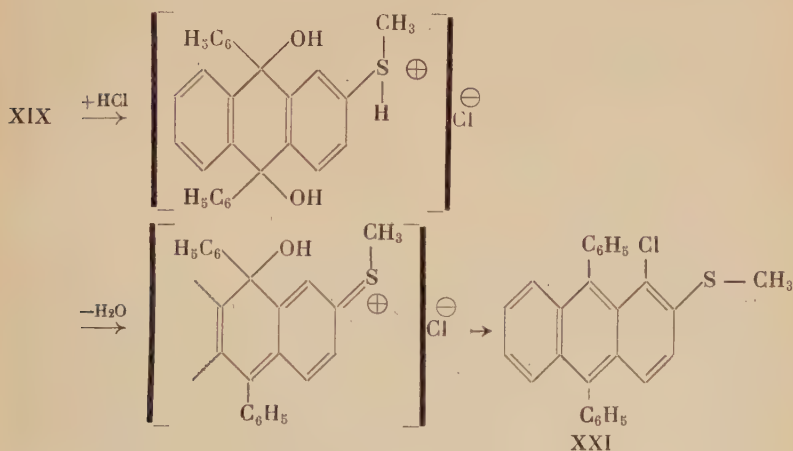
Le méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène, VIII, peut s'obtenir par deux voies distinctes. La première méthode consiste à phényler la méthylthio-2 anthraquinone, XVIII. La seconde voie s'est présentée avec la sulfonation du mésodiphénylanthracène qui a lieu en position 2 d'après A. Étienne et R. Heymès<sup>(5)</sup>. La réduction en milieu acide du chlorosulfonyl-2 diphenyl-9.10 anthracène, XV, aurait dû conduire au thiol correspondant, XVI. En fait, la réaction est complexe et donne des mélanges. Toutefois, en opérant avec le zinc et l'acide acétique additionné d'anhydride acétique, il se fait uniquement l'acétylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène, XVII<sup>(6)</sup>. Les tentatives d'isolement du thiol à partir de son ester acétique se sont révélées infructueuses, probablement par suite de l'extrême sensibilité du corps à l'oxydation. Traité par la potasse alcoolique et le sulfate diméthylque, l'acétylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène donne le thioéther méthylé VIII. Celui-ci a été identifié par l'épreuve du mélange, au produit obtenu par action du bromure de phénylmagnésium (ou du phényllithium) sur la méthylthio-2 anthraquinone et réduction du diquinol, XIX, obtenu. Le passage de l'acide sulfonique, XIV, au thioéther, VIII, s'avère délicat. Son principal intérêt est de confirmer la constitution du dérivé monosulfoné du diphenyl-9.10 anthracène, qu'avaient proposée A. Étienne et R. Heymès, en se basant sur le passage au corps méthoxylé correspondant, par scission alcaline et méthylation du phénol ainsi obtenu. Comme l'avaient indiqué ces auteurs, cette





preuve n'est pas absolue, à cause des migrations de l'oxyhydre parfois observées dans la scission alcaline. Les réactions présentées plus haut fixent définitivement en 2 la position du groupement sulfonique (<sup>6</sup>), en rattachant ce corps, par des réactions réputées sans migration (diazotations et hydrogénations du groupe sulfonique), à trois étalons portant des fonctions dont les positions ont été repérées sans conteste, savoir : l'acide anthraquinonesulfonique-2, XIII, l'amino-2 anthraquinone, XII, et l'hydroxy-2 anthraquinone, IX. Les deux scissions alcalines, figurant dans le tableau des transformations, se font donc sans migration.

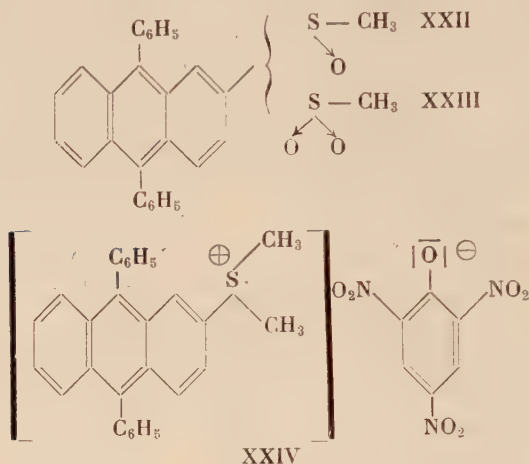
Le diquinol, XIX, résultant de la phénylation de la méthylthio-2 anthraquinone, présente en milieu acide fort le phénomène de l'halochromie :



la solution prend une teinte violet foncé, puis se décolore lentement en donnant un corps chloré à structure anthracénique, auquel j'ai attribué la formule XXI par analogie avec les résultats obtenus par J. Robert (<sup>9</sup>), rectifiés par A. Étienne et J. Salmon (<sup>10</sup>), dans le cas du dérivé méthoxylé correspondant. Par action du méthanol à 1 p. 100 d'acide sulfurique, le diquinol, XIX, donne le diéther méthylique, XX. La réduction du diquinol, XIX, par l'iodure de potassium en présence d'acide acétique, ou par le trichlorure de titane acétique, conduit au thioéther, VIII. Ce dernier, traité par le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone, donne un dibromure intermédiaire (non

(<sup>10</sup>) A. ÉTIENNE et J. SALMON, *C. R. Ac. S.*, 1952, 234, 338.

isolé) qui, par hydrolyse, fournit le sulfoxyde, XXII. L'oxydation de ce sulfoxyde, ou du thioéther, VIII, en milieu acétique au moyen de l'eau oxygénée, conduit à la sulfone, XXIII. L'oxydation plus poussée ne donne aucun produit défini : il y a résinification.



Les tentatives d'obtention de dérivé sulfonium, par fixation directe d'iodure de méthyle sur le thioéther, VIII, se sont révélées infructueuses. Les dérivés sulfonium sont toutefois accessibles, en transposant au méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène la méthode indiquée par Baker et Moffit <sup>(11)</sup> dans le cas du thioanisole : traitement du thioéther par le sulfate de méthyle à chaud, suivi d'une double décomposition entre le méthylsulfate sulfonium (non isolé) et une solution concentrée de picrate de sodium. Dans ces conditions il se fait le picrate de diméthyl (diphényl-9.10 anthryl)-2 sulfonium, XXIV.



Le produit obtenu n'est pas une combinaison moléculaire entre l'acide picrique et le thioéther, VIII : j'ai en effet vérifié qu'une telle combinaison ne se forme pas par mélange des solutions concentrées chaudes des deux réactifs. La solution benzénique du picrate de diméthyl (diphényl-9.10 anthryl)-2 sulfonium, agitée avec de la potasse pulvérisée, régénère le méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène.

J'ai étudié le comportement photochimique des différents corps

(11) J. W. BAKER et W. G. MOFFIT, *J. Chem. Soc.*, 1930, 1725.

mentionnés, à l'exception du dérivé sulfonium dont la solubilité dans le sulfure de carbone, solvant de choix pour la photooxydation, est trop faible.

La photooxydation des mésodiphénylanthracènes  $\beta$  substitués, effectuée sur des solutions sulfocarboniques à 0,5 p. 1000, a donné les résultats suivants :

Substituants	Durée d'irradiation	Rendement en photooxyde p. 100	Température de décomposition en °C	Rendement en O <sub>2</sub> p. 100
— O — CH <sub>3</sub> . . . . .	20 min	80	155	94
— S — CH <sub>3</sub> . . . . . VIII	25 min	80	145	80
— S — CH <sub>3</sub> . . . . . XXII	50 min	20-30	140-145	84
 — S — CH <sub>3</sub> . . . . . XXIII	2 h 15 min	70	175-180	+ 10 p. 100 CO <sub>2</sub>
 — S — CO — CH <sub>3</sub> . . . . . XVII	30 min	50-60	140	82
— O — CO — CH <sub>3</sub> . . . . . XI	30 min	75	150	91

Il semble donc que le remplacement de l'atome d'oxygène des groupements méthoxyle et acétoxyle en position  $\beta$  par un atome de soufre, ait, sur l'oxygène peroxydique, une action mobilisante, puisque la dissociation des photoxydes sulfurés se produit à une température de 10° plus basse que dans le cas des dérivés oxygénés correspondants. Toutefois, le rendement en oxygène pur est abaissé de 10 p. 100 environ. Cette diminution pourrait être imputable à l'oxydation du soufre : les résidus de la thermolyse sont en effet résineux, tandis que dans le cas des photoxydes de méthoxy-2 et acétoxy-2 diphényl-9.10 anthracène, la décomposition thermique ne résinifie pratiquement pas les produits <sup>(12)</sup>. L'oxydation du soufre, si elle se produit, n'a lieu qu'à la dissociation et ne constitue qu'une réaction accessoire : il n'a pas été isolé de produit d'oxydation défini dans les résidus de la thermolyse.

L'oxydation du reste thiométhyle diminue la sensibilité de la molécule à la photooxydation. De plus, la stabilité des photoxydes se trouve augmentée en passant du sulfoxyde (dont l'atome de soufre

<sup>(12)</sup> R. PANICO, *G. R. Ac. S.*, 1949, 229, 719.

est encore porteur d'un doublet libre d'électrons) à la sulfone. L'influence mobilisante du groupement thiométhyle (ou méthylsulfinyle) sur l'oxygène photooxydique ne se manifeste pratiquement plus dans le cas de la sulfone : le photooxyde se comporte alors comme celui du mésodiphénylanthracène simple <sup>(13)</sup>.

### Partie expérimentale.

**Chlorosulfonyl-2 anthraquinone**,  $C_{14}H_7O_4SCl$ . — L'anthraquinone  $\beta$  sulfonate de sodium est transformé en sulfochlorure selon une variante de la technique de Mac Houl <sup>(14)</sup> : 10 g de sel de sodium desséché et 30 cm<sup>3</sup> de  $POCl_3$  sont chauffés au reflux pendant 2 heures. On chasse l'excès de  $POCl_3$  sous vide ; on traite le résidu par de la glace pilée. Après essorage et séchage dans le vide, on obtient 7,4 g d'un produit nacré,  $F_{inst}$  : 196°-197° ; rendement 80 p. 100.

**Dianthraquinonyldisulfure-2.2'**,  $C_{28}H_{14}O_4S_2$ . — La réduction du sulfochlorure précédent par l'étain en milieu chlorhydrique conduit d'après Hodgson et Leigh <sup>(15)</sup> à l'anthraquinonethiol-2. En fait, j'ai obtenu le disulfure en opérant dans les conditions indiquées par ces auteurs. Le disulfure se prépare de la manière suivante : on chauffe au reflux pendant 2 heures un mélange de 16 g de sulfochlorure, 32 g d'étain en grenailles, 80 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, 25 cm<sup>3</sup> de dioxanne et 280 cm<sup>3</sup> d'eau. On essore, sépare l'étain inattaqué et recristallise dans le chlorobenzène ;  $F_{inst}$  : 257° ; rendement 63 p. 100.

**Méthylthio-2 anthraquinone**, XVIII,  $C_{15}H_{10}O_2S$ . — On tiédit un mélange de 5 g de disulfure, 20 g de monosulfure de sodium cristallisé et 250 cm<sup>3</sup> de soude à 10 p. 100. Le disulfure se dissout lentement, en donnant une solution rouge violacé. On filtre rapidement sur verre fritté. Le filtrat est agité avec du sulfate de méthyle ajouté par petites portions jusqu'à décoloration. Il se forme alors un précipité jaune de méthylthio-2 anthraquinone qu'on sépare et recristallise dans l'alcool ;  $F_{inst}$  : 162° ; rendement 80-85 p. 100.

**Méthylthio-2 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, XIX,  $C_{27}H_{22}O_2S$ . — Dans un flacon rodé, rempli au tiers de billes de

<sup>(13)</sup> R. PANICO, *C. R. Ac. S.*, 1950, 230, 1294.

<sup>(14)</sup> D. A. MAC HOUL, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1880, 13, 694.

<sup>(15)</sup> H. H. HODGSON et E. LEIGH, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1095.



verre, on introduit 6 g de quinone, XVIII, et 25 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On ajoute lentement une solution titrée de bromure de phénylmagnésium (6 fois la théorie) puis on place le flacon dans un tourniquet pendant 15 heures [pour la réalisation d'une telle opération, voir la technique indiquée par Ch. Dufraisse et A. Étienne <sup>(16)</sup>]. Après hydrolyse sur glace en présence de NH<sub>4</sub>Cl, on extrait par le benzène et sépare la quinone non phénylée par lavage avec une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium. Par concentration, on obtient le diquinol avec un rendement de 75 p. 100. Prismes incolores à base losange, F<sub>inst</sub> : 181°-182°, très solubles dans le dioxanne, assez solubles dans le benzène, très peu dans l'éther de pétrole. Coloration vert brun avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré. Le diquinol donne des solvates stables à température ordinaire avec le dioxanne, l'éther et le benzène.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 78,99; H, 5,40; S, 7,81; H. mobile, 0,49. — Tr. : C, 78,77; H, 5,65; S, 7,53; H. mobile, 0,47.

**Chloro-1 méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène**, XXI, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>SCl. — On dissout 0,1 g du diquinol, XIX, dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, puis on ajoute lentement, en agitant, 35 cm<sup>3</sup> d'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique gazeux. Il se développe une intense coloration violette qui s'atténue peu à peu. On abandonne à température ambiante jusqu'à disparition de la coloration violette. La solution est alors jaunâtre et présente une fluorescence bleu-violet; on verse dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau, neutralise par CO<sub>3</sub>HNa et extrait par le benzène. On concentre puis recristallise dans l'acide acétique; aiguilles feutrées jaunes, F<sub>inst</sub> : 204°-205°; rendement 50 p. 100 environ; solutions jaunes à fluorescence bleu-violet.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 78,91; H, 4,66; S, 7,80; Cl, 8,63. — Tr. : C, 78,77; H, 4,71; S, 7,20; Cl, 8,67.

**Méthylthio-2 diphenyl-9.10 diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, XX, C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S. — On introduit, dans un flacon rodé renfermant des billes de verre, 1 g de diquinol, XIX, et 20 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu à 1 p. 100 de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. On agite à la secoueuse pendant 20 heures. On centrifuge le produit, lave avec une solution de CO<sub>3</sub>HNa, à l'eau puis au méthanol; on recristallise dans l'acétone : cristaux incolores, F<sub>inst</sub> : 200°-201°, assez solubles dans l'acétone, peu solubles dans le méthanol; rendement 70 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,41; H, 5,97; S, 7,31. — Tr. : C, 79,54; H, 6,04; S, 7,41.

---

(16) Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 14, 1042.

**Méthylthio-2 diphényl-9.10 anthracène**, VIII,  $C_{27}H_{20}S$ . — On dissout à chaud 1 g de diquinol, XIX, dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On ajoute 1 g d'iodure de potassium et 2 g d'hypophosphite de sodium. On chauffe au reflux de l'acide acétique pendant 20 minutes. On verse ensuite le mélange réactionnel dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau, sépare le précipité qu'on recristallise dans l'acide acétique. Bâtonnets jaune clair;  $F_{inst}$  : 170°-171°; rendement 70 p. 100; solutions jaunes à fluorescence violet-bleu.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,12; H, 5,35; S, 8,51. — *Tr.* : C, 86,00; H, 5,27; S, 8,22.

**Photooxyde de méthylthio-2 diphényl-9.10 anthracène**,  $C_{27}H_{20}O_2S$ . — On dissout 0,2 g de thioéther, VIII, dans 400 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$  fraîchement distillé. On soumet la solution à l'insolation (25 minutes par beau temps). On chasse le  $CS_2$  sous pression réduite. On reprend par l'éther; le photooxyde cristallise; prismes hexagonaux incolores,  $F_{inst}$  : 205° (décomp.), assez solubles dans  $CS_2$ , peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole. Rendement 80 p. 100.

Chauffé dans le vide, le photooxyde se décompose dès 145° en libérant 80 p. 100 de son oxygène; le thioéther régénéré fond à 165°.

**Méthylsulfinyl-2 diphényl-9.10 anthracène**, XXII,  $C_{27}H_{20}OS$ . — On dissout 0,1 g de thioéther, VIII, dans 50 cm<sup>3</sup> de  $CCl_4$ . On refroidit à — 5° et ajoute lentement 4 cm<sup>3</sup> d'une solution de brome dans  $CCl_4$  (1 cm<sup>3</sup> pour 200 cm<sup>3</sup> de solvant). On agite pendant 10 minutes à température ordinaire puis hydrolyse par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de  $CO_3HNa$ . On décante, chasse  $CCl_4$  et reprend par un peu d'éther. Le sulfoxyde cristallise. Rendement 70-75 p. 100; cristaux jaune très pâle [ligroïne (Eb : 60°-80°)],  $F_{inst}$  : 203°; les solutions présentent une fluorescence violette.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,61; H, 5,13; S, 8,16. — *Tr.* : C, 82,35; H, 5,26; S, 8,41.

**Photooxyde de méthylsulfinyl-2 diphényl-9.10 anthracène**,  $C_{27}H_{20}O_3S$ . — Une solution de 0,1 g de sulfoxyde, XXII, dans 200 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$  est insolée pendant 50 minutes par beau temps. En utilisant la technique décrite plus haut, on obtient le photooxyde en cristaux incolores,  $F_{inst}$  : 193°-195° (décomp.); rendement 20-30 p. 100. La thermolyse du photooxyde se produit dès 140°-145°, avec libération de 84 p. 100 d'oxygène et 10 p. 100 de  $CO_2$ . Le sulfoxyde régénéré est très résineux : il fond à 165°.

**Méthylsulfonyl-2 diphenyl-9.10 anthracène**, XXIII,  $C_{27}H_{20}O_2S$ . — On dissout à chaud 0,2 g de thioéther, VIII, dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On ajoute goutte à goutte 10 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 110 volumes. On maintient le mélange réactionnel à 80° pendant 5 minutes, on refroidit, puis on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et abandonne jusqu'à début de cristallisation. On précipite alors la sulfone par addition de 200 cm<sup>3</sup> d'eau, on essore et sèche. Le rendement en produit brut,  $F_{inst}$  : 244°-245°, est presque quantitatif. Cristaux jaunes (alcool),  $F_{inst}$  : 246°-247°, très solubles dans l'acide acétique, assez solubles dans l'alcool. Solutions jaunes à fluorescence violet-bleu.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,39; H, 4,93; S, 7,85. — Tr. : C, 79,07; H, 4,85; S, 7,88.

**Photooxyde de méthylsulfonyl-2 diphenyl-9.10 anthracène**,  $C_{27}H_{20}O_4S$ . — On dissout 0,1 g de sulfone, XXIII, dans 200 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$  et ajoute 2 g de  $CO_2HNa$  sec. On insole la solution pendant 2 h 15 (par beau temps) en agitant mécaniquement. On filtre et chasse le  $CS_2$  par distillation dans le vide. On obtient le photooxyde incolore,  $F_{inst}$  : 245°-248° (décomp.); rendement 70 p. 100. Le photooxyde se décompose par chauffage vers 175°-180°, en libérant 91 p. 100 de son oxygène. La sulfone régénérée est pratiquement pure ( $F_{inst}$  : 246°).

**Picrate de diméthyl-(diphényl-9.10 anthryl)-2 sulfonium**, XXIV,  $C_{34}H_{23}O_7N_3S$ . — On porte au bain d'huile un ballon contenant 0,4 g de thioéther VIII, et 1 cm<sup>3</sup> de sulfate de méthyle fraîchement redistillé. On élève progressivement la température jusqu'à 150° en 15 minutes. On chasse ensuite le sulfate de méthyle en excès par distillation dans le vide. Il reste dans le ballon une huile brune que l'on agite avec 8 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de picrate de sodium; il y a précipitation immédiate d'un produit jaune qu'on recrystallise dans l'alcool; rendement 65-70 p. 100. Cristaux jaune d'or,  $F_{inst}$  : 224°-225°, assez solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone. Solutions non fluorescentes.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 65,90; H, 4,07; N, 6,78; S, 5,17. — Tr. : C, 65,91; H, 4,05; N, 6,98; S, 5,19.

**Sel de sodium de l'acide diphenyl-9.10 anthracènesulfonique-2**,  $C_{26}H_{17}O_3SNa$ . — Ce corps est obtenu par sulfonation du diphenyl-9.10 anthracène, selon la technique indiquée par A. Étienne, J. C. Lepeley et R. Heymès<sup>(17)</sup>.

**Chlorosulfonyl-2 diphenyl-9.10 anthracène**, XV,  $C_{26}H_{17}O_2SCl$ . — On l'obtient par action de  $PCl_5$  et  $POCl_3$  sur le sulfonate de sodium<sup>(17)</sup>.

(17) A. ÉTIENNE, J. C. LEPELEY et R. HEYMES, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 16, 836.

**Hydroxy-2 diphényl-9.10 anthracène**, X,  $C_{26}H_{18}O$ . — Ce phénol résulte de la fusion alcaline du sulfonate de sodium précédent <sup>(17)</sup>.

**Acétylthio-2 diphényl-9.10 anthracène**, XVII,  $C_{28}H_{20}OS$ . — On dissout à chaud, 1 g de sulfochlorure, XV, dans un mélange de 80 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 20 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique; on ajoute par petites portions, en continuant de chauffer, 2,5 g de poudre de zinc (l'addition dure environ 1 heure). Il se forme d'abord un composé peu soluble qui se redissout lentement. Une fois l'addition de zinc terminée, on maintient le chauffage au reflux pendant 30 minutes. On chasse ensuite une grande partie de l'acide acétique et reprend par l'eau: l'acétylthio-2 diphényl-9.10 anthracène précipite. On extrait au benzène, puis concentre. On amorce la cristallisation par addition de quelques gouttes d'éther. On obtient ainsi un produit brut,  $F_{inst}$ : 145°, qu'on recristallise dans l'éther; rendement 70-75 p. 100. Prismes jaune pâle,  $F_{inst}$ : 148°-149°, assez solubles dans l'éther, peu solubles dans l'éther de pétrole. Les solutions présentent une fluorescence violette.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 83,13; H, 4,98; S, 7,92. — Tr.: C, 82,90; H, 5,11; S, 7,38.

**Photooxyde de l'acétylthio-2 diphényl-9.10 anthracène**,  $C_{28}H_{20}O_3S$ . — On dissout 0,15 g de thioester, XVII, dans 300 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$ . On soumet la solution à l'insolation pendant 30 minutes par beau temps. On concentre sous pression réduite, puis on reprend par un peu d'éther; on obtient un produit résineux qu'on recristallise dans  $CS_2$ ; cristaux incolores  $F_{inst}$ : 185°-186° (décomp.); rendement 50-60 p. 100. Le photooxyde se décompose par chauffage à 140° dans le vide, avec libération de 82 p. 100 de son oxygène et régénération du thioester fortement altéré ( $F_{inst}$ : 147°-148° après recristallisation).

**Acétoxy-2 diphényl-9.10 anthracène**, XI,  $C_{28}H_{20}O_2$ . — On dissout à chaud 0,2 g d'hydroxy 2 diphényl-9.10 anthracène, X dans 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. On chauffe au reflux pendant 30 minutes, puis chasse l'excès d'anhydride acétique sous vide. On obtient avec un rendement de 90 p. 100 un produit brut fondant vers 180°. Cristaux jaune pâle (acide acétique),  $F_{inst}$ : 184°, très solubles dans le dioxanne et le benzène; solutions à fluorescence violette.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 86,57; H, 5,18. — Tr.: C, 86,20; H, 5,3.

**Photooxyde de l'acétoxy-2 diphényl-9.10 anthracène**,  $C_{28}H_{20}O_4$ . — Une solution de 0,15 g d'acétoxy-2 diphényl-9.10 anthracène dans 300 cm<sup>3</sup>

de  $\text{CS}_2$  est insolée pendant 30 minutes par beau temps. Par concentration, on obtient le photooxyde incolore; rendement 75 p. 100;  $F_{\text{inst}}$ :  $182^\circ$  (décomp.)

Le photooxyde se dissocie par chauffage à  $150^\circ$  en restituant 91 p. 100 de son oxygène. L'acétoxy-2 diphenyl-9.10 anthracène régénéré fond à  $183^\circ$ .

## CHAPITRE II

### Thioéthers mésodiphénylanthracéniques $\alpha$

La sulfonation du mésodiphénylanthracène ne s'effectuant qu'en position  $\beta$  <sup>(5)</sup>, les thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\alpha$  ne peuvent s'obtenir que par phénylation des thioéthers anthraquinoniques  $\alpha$ .

Le phényllithium réagit sur la méthylthio-1 anthraquinone, XXV, en donnant le diquinol, XXVI; les deux diquinols stéréoisomères se forment (le second en très faible quantité), alors qu'en série  $\beta$  un seul corps a été isolé. Avec la benzylthio-1 anthraquinone, XXVIII, un seul diquinol a été obtenu, tandis qu'avec la phénylthio-1 anthraquinone, III, le second isomère a été entrevu.

La réduction des diquinols XXVI, XXIX et XXXI, par le trichlorure de titane en milieu acétique, a fourni les thioéthers attendus XXVII, XXX et XXXII. Contrairement à ce qui a été observé en série  $\beta$ , les diquinols  $\alpha$  thioalcoylés ne donnent pas le phénomène d'halochromie. Ce fait est en accord avec les résultats obtenus par Ch. Dufraisse et J. Robert <sup>(18)</sup>, dans le cas des quinols diméthylaminés. Les quinones de départ ont été préparées selon les méthodes indiquées par Fries <sup>(19)</sup> pour la méthylthio-1 anthraquinone, XXV, et par Gattermann <sup>(20)</sup> pour la benzylthio-1 anthraquinone, XXVIII. Quant à la phénylthio-1 anthraquinone, III, les diverses méthodes de préparations décrites, savoir: action du thiophénolate de potassium sur la nitro-1 anthraquinone <sup>(21)</sup> ou sur le sel de potassium de l'acide anthraquinonesulfonique-1 <sup>(7)</sup>, condensation du chlorure de l'acide anthraquinonesulfénique-1 sur le benzène en présence de

<sup>(18)</sup> Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT, *C. R. Ac. S.*, 1949, 229, 798.

<sup>(19)</sup> K. FRIES, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1912, 45, 2972.

<sup>(20)</sup> L. GATTERMANN, *Liebigs Ann. Chem.*, 1912, 393, 139.

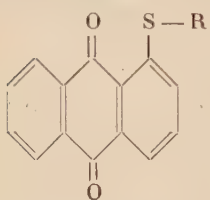
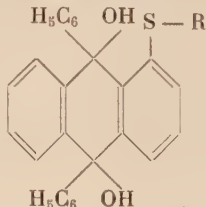
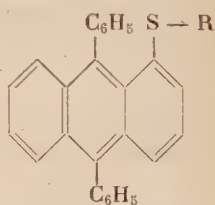
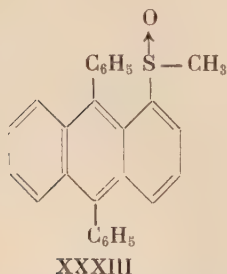
<sup>(21)</sup> F. BAYER et Cie, DRP. 116951; *Chem. Zentralblatt*, 1901, 1, 210.



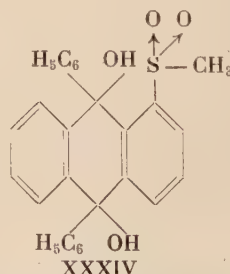
chlorure d'aluminium anhydre <sup>(22)</sup>, sont des réactions d'une réalisation longue et délicate. J'ai indiqué <sup>(23)</sup> une méthode plus commode, donnant un bon rendement : l'action du thiophénolate de potassium sur la chloro-1 anthraquinone en milieu alcoolique.

J'ai étudié l'oxydation du thioéther méthylé, XXVII. Alors qu'en série  $\beta$ , le brome oxydait le thioéther en sulfoxyde, et l'eau oxygénée en sulfone, il est nécessaire, en série  $\alpha$ , d'employer des réactifs plus énergiques : le sulfoxyde, XXXIII, se prépare par action de l'eau oxygénée sur le thioéther, XXVII. Quant à la sulfone, elle est d'un accès plus difficile : elle s'obtient par oxydation à chaud de XXVII, au moyen de l'anhydride chromique en milieu acétique. Les méso-sommets sont également oxydés, et il se forme des mélanges en proportions variables de diquinol à fonction sulfone, XXXIV, et de sulfone simple, XXXV. La réduction du diol, XXXIV, par le trichlorure de titane acétique redonne la sulfone, XXXV. Le sulfoxyde, XXXIII, et la sulfone, XXXV, fondent à des températures voisines, respectivement à 259°-260° et 258°-259°, mais leur mélange fond vers 230°. Le passage du sulfoxyde à la sulfone a été réalisé par oxydation chromique.

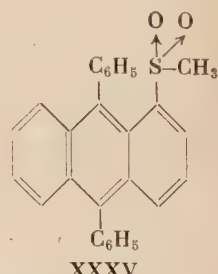
L'oxydabilité moins marquée du thioéther  $\alpha$  est peut-être due à l'encombrement stérique : le reste méthylsulfonyle très volumineux et le phényle sur le sommet voisin se gêneraient mutuellement.

XXV : R=CH<sub>3</sub>XXVIII : R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>III : R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXVI : R=CH<sub>3</sub>XXIX : R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXXI : R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXVII : R=CH<sub>3</sub>XXX : R=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXXII : R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XXXIII



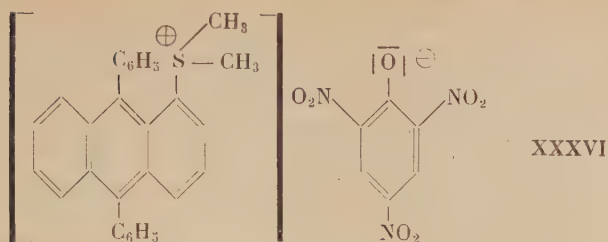
XXXIV



XXXV

<sup>(22)</sup> K. FRIES et G. SCHÜRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1919, 52, 2181.

<sup>(23)</sup> R. PANICO, *C. R. Ac. S.*, 1952, 233, 659.



La moindre réactivité du reste thiométhyle en  $\alpha$  se manifeste également dans l'action du sulfate de méthyle, dont l'addition est plus difficile qu'en série  $\beta$  : le rendement en dérivé sulfonium, XXXVI, est nettement plus faible (40 p. 100 au lieu de 65-70 p. 100).

J'ai étudié le comportement photochimique des thioéthers de cette série : ils sont tous sensibles à la lumière ; cependant, l'isolement des photooxydes n'a pu être mené à bien que dans quelques cas : par suite d'une résinification intense, les rendements de la photooxydation sont faibles (30-35 p. 100 au maximum contre 70-80 p. 100 pour les dérivés correspondants de la série  $\beta$ ). Je n'ai pas pu obtenir les photooxydes des thioéthers benzylé, XXX, et phénylé, XXXII ; ces substances insolées en solution sulfocarboniques n'ont donné que des résines incristallisables. Pour le thioéther benzylé, XXX, les phénomènes sont plus complexes du fait de l'autoxydation du reste benzyle : en effet, le benzaldéhyde a été décelé dans les résines provenant de la photooxydation. Par contre, dans le cas du méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène, XXVII, et de ses produits d'oxydation : sulfoxyde, XXXIII, et sulfone, XXXV, j'ai pu préparer le photooxyde cristallisé et en étudier la thermolyse. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration p. 1 000 dans CS <sub>2</sub>	Durée de la photo- oxydation	Rendement p. 100 en photooxyde	Tempé- rature de décom- position	Rendement p. 100 en O <sub>2</sub>
Thioéther $\alpha$ .	1	1 h	30-35	160°	70
Sulfoxyde $\alpha$ .	0,66	1 h à 1 h 30	25-30	150°	77
Sulfone $\alpha$ .	0,33	2 h	25	vers 175°	54

Comme pour les dérivés  $\beta$ , la photosensibilité diminue en passant du thioéther au sulfoxyde, puis à la sulfone. La mobilité de l'oxygène photooxydique est également moins marquée chez le photooxyde de la sulfone XXXV. Toutefois, ce dernier corps se distingue très nette-

ment de son analogue en série  $\beta$  : le photooxyde de la sulfone  $\beta$  libère en effet 91 p. 100 de son oxygène, alors que l'isomère  $\alpha$  n'en restitue que 54 p. 100 ; de plus la sulfone  $\alpha$  régénérée est fortement altérée. Ce phénomène pourrait être imputé à la moins grande stabilité de la sulfone  $\alpha$  résultant de l'encombrement stérique. Alors que la décomposition thermolytique du photooxyde de méthoxy-1 diphenyl-9.10 anthracène se produit vers 150° avec libération de 89 p. 100 de l'oxygène peroxydique <sup>(24)</sup>, la dissociation du photooxyde de méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène ne commence qu'à 160°, et le rendement en oxygène n'est que de 70 p. 100. Contrairement à ce qui a été observé en série  $\beta$ , le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre diminue l'état de labilité de l'oxygène des photooxydes mésodiphénylanthracéniques.

### Partie expérimentale.

**Dianthraquinonyldisulfure-II'**,  $C_{28}H_{14}O_4S_2$ . — Ce corps a été obtenu à partir de la chloro-1 anthraquinone, d'après la technique de Fries et Schürmann <sup>(25)</sup>.

**Méthylthio-1 anthraquinone, XXV**,  $C_{15}H_{10}O_2S$ . — On chauffe 10 g du disulfure précédent avec 200 cm<sup>3</sup> d'alcool, 600 cm<sup>3</sup> d'eau et 5 g de glucose. On ajoute peu à peu 80 cm<sup>3</sup> de solution de soude 2N. Une fois l'addition terminée, on maintient le chauffage pendant 10 minutes au reflux, puis on filtre. Le filtrat est reçu dans une fiole contenant 200 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On essore rapidement le précipité, puis on le reprend par 350 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique à 10 p. 100, et on ajoute lentement, en agitant, du sulfate de méthyle fraîchement redistillé jusqu'à décoloration. La méthylthio-1 anthraquinone précipite. On l'essore et recristallise dans l'acide acétique;  $F_{inst}$  : 219°; rendement 70 p. 100.

**Méthylthio-1 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 anthracène, XXVI**,  $C_{27}H_{22}O_2S$ . — On introduit dans un flacon rodé de 1 litre, rempli au tiers de billes de verre, 5 g de quinone XXV et 600 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On ajoute 3 fois la quantité théorique d'une solution titrée de phényllithium. On obtient presque instantanément une solution limpide. On agite pendant 10 minutes, on hydrolyse sur glace, puis décante. On ajoute à la solution 100 cm<sup>3</sup> de ligroïne (Eb : 60°-80°) et chasse complètement l'éther sous vide. Le produit cristallise; on le

<sup>(24)</sup> Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et R. DEMUYNCK, *C. R. Ac. S.*, 1942, 215, 111.

<sup>(25)</sup> K. FRIES et G. SCHÜRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1919, 52, 2176.

lave à l'éther de pétrole. On obtient ainsi, avec un rendement de 85 p. 100, un produit brut qu'on peut utiliser tel quel. Par recristallisation dans le cyclohexane, on a un diquinol  $F_{\text{inst}}$  :  $164^{\circ}$ - $165^{\circ}$ , ainsi qu'une très petite quantité d'un produit incolore fondant vers  $255^{\circ}$  (il s'agit probablement du diquinol stéréoisomère). Le diquinol  $F_{\text{inst}}$  :  $164^{\circ}$ - $165^{\circ}$  se présente en cristaux incolores, assez solubles à chaud dans le cyclohexane, solubles dans le benzène et l'éther; avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré, solution verte à fluorescence vert-jaune.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 78,99; H, 5,40; S, 7,81; H mobile, 0,49. — Tr. (Isomère bas point de fusion) : C, 79,12; H, 5,39; S, 8,13; H mobile, 0,46; (Isomère haut point de fusion) : H mobile 0,48.

**Méthylthio-1 diphenyl-9.10 diméthoxy-9.10 dihydro-9,10 anthracène**,  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ . — Dans un flacon rodé contenant des billes de verre, on introduit 0,2 g de diquinol, XXVI et 10  $\text{cm}^3$  de méthanol absolu additionné de 1 p. 100 de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . On agite à la secoueuse pendant 20 heures. On essore, lave au bicarbonate puis recristallise 3 fois dans le mélange méthanol + benzène (2/1). On obtient ainsi un produit incolore,  $F_{\text{inst}}$  :  $220^{\circ}$ ; rendement 30 p. 100 environ. On isole également une petite quantité d'un produit incolore fondant vers  $270^{\circ}$  (il s'agit probablement du stéréoisomère).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,41; H, 5,97; S, 7,31. — Tr. : C, 79,52; H, 6,02; S, 7,22.

**Méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène**, XXVII,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{S}$ . — On dissout 1 g de diquinol, XXVI, dans 200  $\text{cm}^3$  d'acide acétique, puis on ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'une solution acétique 0,5 M de  $\text{TiCl}_3$  (obtenue en diluant par un égal volume d'acide acétique la solution chlorhydrique de  $\text{TiCl}_3$  à 15 p. 100). On laisse les réactifs en contact pendant 15 minutes, on verse dans l'eau puis on extrait le précipité au benzène. On lave la solution benzénique au bicarbonate puis concentre. On amorce la cristallisation par addition de quelques gouttes d'éther. On obtient ainsi un produit brut,  $F_{\text{inst}}$  :  $180^{\circ}$ , avec un rendement de 80-85 p. 100; purifié par sublimation dans le vide de la chute à mercure,  $F_{\text{inst}}$  :  $189^{\circ}$ . Cristaux jaunes, assez solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, très solubles dans le benzène; solutions à fluorescence violet-bleu.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,12; H, 5,35; S, 8,51. — Tr. : C, 85,84; H, 5,47; S, 8,22.

**Photooxyde de méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ . — Dans un ballon refroidi par un bain d'eau glacée et muni d'un agitateur mécanique, on introduit 0,1 g de thioéther, XXVII, 100  $\text{cm}^3$

de  $\text{CS}_2$  fraîchement redistillé et 2 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  sec. On insole, en agitant, pendant 1 heure environ par beau temps. La coloration de la solution s'affaiblit légèrement. On traite par le noir décolorant, puis amène à sec dans le vide. On amorce la cristallisation par addition d'un peu d'éther. Cristaux incolores,  $F_{\text{inst}}$  :  $285^\circ\text{--}290^\circ$  (décomp.); rendement 30-35 p. 100. La thermolyse du photooxyde se produit à  $160^\circ$  avec libération de 70 p. 100 d'oxygène. Les résidus de la thermolyse sont très résineux ( $F_{\text{inst}}$  :  $100^\circ$  environ).

**Méthylsulfinyl-1 diphenyl-9.10 anthracène**, XXXIII,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{OS}$ . — On dissout à chaud 1 g de thioéther, XXVII, dans  $200\text{ cm}^3$  d'acide acétique. On ajoute goutte à goutte  $50\text{ cm}^3$  d'eau oxygénée à 110 volumes. On maintient le mélange réactionnel à  $80^\circ$  pendant 5 minutes, puis on ajoute  $20\text{ cm}^3$  d'eau et laisse refroidir. Quand la cristallisation est amorcée, on ajoute  $800\text{ cm}^3$  d'eau et essore le précipité obtenu. On recristallise dans l'alcool; rendement 80 p. 100. Cristaux jaune pâle,  $F_{\text{inst}}$  :  $259^\circ\text{--}260^\circ$ , assez solubles à chaud dans l'alcool et le benzène, très solubles dans l'éther. Les solutions présentent une faible fluorescence violette.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,61 ; H, 5,13 ; S, 8,16. — Tr. : C, 82,68 ; H, 5,23 ; S, 7,97.

**Photooxyde de méthylsulfinyl-1 diphenyl-9.10 anthracène**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ . — Dans un ballon refroidi par un bain glacé et muni d'un agitateur mécanique, on introduit 0,15 g de sulfoxyde, XXXIII,  $230\text{ cm}^3$  de  $\text{CS}_2$  fraîchement redistillé et 3 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  sec. La solution présente une fluorescence bleue. On insole pendant 1 heure à 1 h 1/2 par beau temps en maintenant l'agitation. Au bout de ce temps, la fluorescence a pratiquement disparu. On traite alors au noir décolorant, puis on amène à sec dans le vide. On reprend par l'éther et le photooxyde cristallise : rendement 25-30 p. 100 ; cristaux incolores,  $F_{\text{inst}}$  :  $192^\circ\text{--}194^\circ$  (décomp.). La thermolyse du photooxyde se produit dès  $150^\circ$ , avec restitution de 77 p. 100 de l'oxygène photooxydique et régénération du sulfoxyde initial légèrement résineux ( $F_{\text{inst}}$  :  $240^\circ$  environ).

**Méthylsulfonyl-1 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, XXXIV,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$ . — Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, on place 0,2 g de thioéther, XXVII,  $40\text{ cm}^3$  d'acide acétique et on porte au bain d'huile à  $100^\circ$ . On ajoute  $30\text{ cm}^3$  d'une solution acétique 0,1M de  $\text{CrO}_3$ , on laisse le mélange pendant 5 minutes à  $100^\circ$ , puis on verse rapidement dans  $200\text{ cm}^3$  d'eau. Il se forme un précipité blanchâtre qu'on extrait par le benzène. On concentre, puis on ajoute quelques gouttes d'éther pour amorcer la



cristallisation. On obtient un produit brut fondant vers  $240^{\circ}$ ; rendement 50 p. 100 environ. Cristaux incolores (benzène),  $F_{\text{inst}}$ :  $252^{\circ}$ - $254^{\circ}$ , assez solubles dans le benzène, peu dans le cyclohexane. Coloration verte avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 73,28; H, 5,01; S, 7,24; H. mobile, 0,45. — Tr.: C, 73,07; H, 4,92; S, 7,21; H. mobile, 0,46.

**Méthylsulfonyl-1 diphenyl-9.10 anthracène**, XXXV,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ . — On dissout 0,2 g de diquinol, XXXIV, brut, dans  $10\text{ cm}^3$  d'acide acétique, puis on ajoute  $3\text{ cm}^3$  de solution acétique 0,5M de  $\text{TiCl}_3$ . On agite pendant un quart d'heure, puis verse dans l'eau. On extrait par le benzène, puis concentre; par addition d'un peu d'éther, le produit cristallise; rendement 60 p. 100. Aiguilles jaunes (alcool),  $F_{\text{inst}}$ :  $258^{\circ}$ - $259^{\circ}$ , assez solubles dans l'alcool et l'acétone; solutions jaunes à fluorescence bleu-vert.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 79,39; H, 4,93; S, 7,85. — Tr.: C, 79,25; H, 5,10; S, 7,68.

**Photooxyde de méthylsulfonyl-1 diphenyl-9.10 anthracène**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ . — On dissout 0,1 g de sulfone, XXXV, dans  $300\text{ cm}^3$  de sulfure de carbone, on ajoute 2 g de  $\text{CO}_2\text{HNa}$  puis porte au bain glacé et insole, sous agitation mécanique, pendant 2 heures par beau temps. Après traitement au noir décolorant, la solution est concentrée dans le vide. On reprend par l'éther, le photooxyde cristallise; rendement 25 p. 100;  $F_{\text{inst}}$ :  $225^{\circ}$ - $228^{\circ}$  (décomp.). Le photooxyde se dissocie par chauffage vers  $175^{\circ}$  en restituant 54 p. 100 de son oxygène. La sulfone régénérée est très résineuse.

**Picrate de diméthyl-(diphényl-9.10 anthryl)-1 sulfonium**, XXXVI,  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ . — On chauffe à  $120^{\circ}$  pendant 5 minutes un mélange de 0,5 g de thioéther, XXVII, et de  $2\text{ cm}^3$  de sulfate de méthyle fraîchement redistillé. On chasse l'excès de sulfate de méthyle sous pression réduite et traite l'huile obtenue par  $10\text{ cm}^3$  d'une solution saturée de picrate de sodium. Il se forme un précipité jaune qu'on reprend par le benzène. On concentre et on obtient un produit pratiquement pur, avec un rendement de 40 p. 100 environ. Cristaux jaune vif (dioxanne),  $F_{\text{inst}}$ :  $234^{\circ}$ - $235^{\circ}$ , assez solubles dans le dioxanne et l'alcool, peu solubles dans l'éther; solutions non fluorescentes.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 65,90; H, 4,06; N, 6,78; S, 5,17. — Tr.: C, 66,2; H, 4,12; N, 6,93; S, 5,27.

**Benzylthio-1 anthraquinone**, XXVIII,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ . — Cette quinone est obtenue par réduction du dianthraquinonyldisulfure-1.1' en

anthraquinonethiol-1 et benzylation selon la technique de Gattermann (20).

**Benzylthio-1 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, XXIX,  $C_{33}H_{26}O_2S$ . — Dans un flacon rodé rempli au tiers de billes de verres, on introduit 1 g de quinone, XXVIII, et 100 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On ajoute une solution titrée de phényllithium (on met un excès de 80 p. 100 par rapport à la théorie). On agite à la secoueuse pendant 5 minutes : le mélange réactionnel est alors limpide. On hydrolyse sur glace + HCl puis on décante. On traite la solution organique au noir décolorant et concentre. On obtient une huile qu'on reprend par 2 à 3 cm<sup>3</sup> de dioxanne, on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole (Eb 30°-60°), le diquinol cristallise : on a 0,4 g de produit très légèrement jaunâtre. Après recristallisation dans le dioxanne, aiguilles incolores,  $F_{inst}$  : 140°. Coloration brun verdâtre avec  $SO_4H_2$  concentré. Ce produit est en réalité un solvate qui s'altère par chauffage dans le vide dès 100°. Pour obtenir le diquinol non solvaté, on reprend l'huile précédente par le benzène et on procède à une purification par chromatographie sur alumine. L'élution du chromatogramme par le benzène permet de séparer le diquinol. Après recristallisation dans l'éther,  $F_{inst}$  : 207°-208°. Coloration bleu verdâtre avec  $SO_4H_2$  concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 81,45 ; H, 5,38 ; S, 6,59 ; H. mobile, 0,41. — Tr. : C, 81,54 ; H, 5,69 ; S, 6,32 ; H. mobile, 0,43.

**Benzylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène**, XXX,  $C_{33}H_{24}S$ . — Dans un flacon rodé contenant des billes de verre on introduit 1 g de diquinol, XXIX, 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 17 cm<sup>3</sup> d'une solution acétique 0,5M de  $TiCl_3$  : on agite à la secoueuse jusqu'à décoloration, on verse dans l'eau et on extrait le précipité formé au benzène. Par concentration, on obtient un produit brut,  $F_{inst}$  : 176° ; rendement 80 p. 100. Par recristallisation dans le cyclohexane et sublimation dans le vide poussé, on a le benzylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène pur ; cristaux jaunes,  $F_{inst}$  : 182°, assez solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans le cyclohexane à froid, très peu solubles dans l'alcool. Solutions jaunes à fluorescence violette peu intense.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,57 ; H, 5,34 ; S, 7,08. — Tr. : C, 87,83 ; H, 5,48 ; S, 7,47.

**Phénylthio-1 anthraquinone**, III,  $C_{20}H_{12}O_2S$ . — Dans un ballon, on place 4,85 cm<sup>3</sup> de thiophénol redistillé, 26,8 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique.

que à 10 p. 100 et 400 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. On porte au reflux pendant quelques minutes, puis on introduit 10 g de chloro-1 anthraquinone. On maintient le chauffage pendant 2 heures, puis on abandonne pendant une nuit à la glacière. On essore rapidement sur verre fritté, lave à l'eau chaude et sèche. On obtient un produit brut,  $F_{\text{inst}}$  : 186°-188°, rendement 80 p. 100. Par recristallisation dans l'alcool ou l'acétone,  $F_{\text{inst}}$  : 189°.

**Phénylthio-1 diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène, XXXI,  $C_{32}H_{24}O_2S$ .** — Dans un flacon rodé contenant des billes de verre, on place 2 g de quinone, III, et 200 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On refroidit jusqu'à début de cristallisation du benzène, puis on introduit 2 fois la quantité théorique d'une solution titrée de phényllithium. On porte à la secoueuse et agite jusqu'à dissolution complète (10 minutes environ). On hydrolyse sur glace + HCl puis on décante. La solution benzénique est traitée au noir décolorant, puis concentrée. L'huile obtenue est reprise par 5 cm<sup>3</sup> de dioxanne ; on ajoute ensuite peu à peu 20 cm<sup>3</sup> de ligroïne (Eb 60°-80°) et abandonne à cristallisation lente ; on obtient un premier jet très peu abondant fondant vers 300°, et un second jet (rendement 20 p. 100) : cristaux massifs incolores,  $F_{\text{inst}}$  : 233°-235°, peu solubles dans l'éther, solubles dans le benzène ; coloration vert olive avec  $SO_3H_2$  concentré. On peut, pour la suite des opérations, ne pas isoler le diquinol et traiter directement l'huile obtenue par concentration de la solution benzénique.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 81,32 ; H, 5,12 ; S, 6,78 ; H mobile, 0,43. — Tr. : (Isomère à haut point de fusion) : H mobile, 0,44 ; (Isomère à bas point de fusion) C, 81,67 ; H, 4,96 ; S, 6,26 ; H mobile, 0,42.

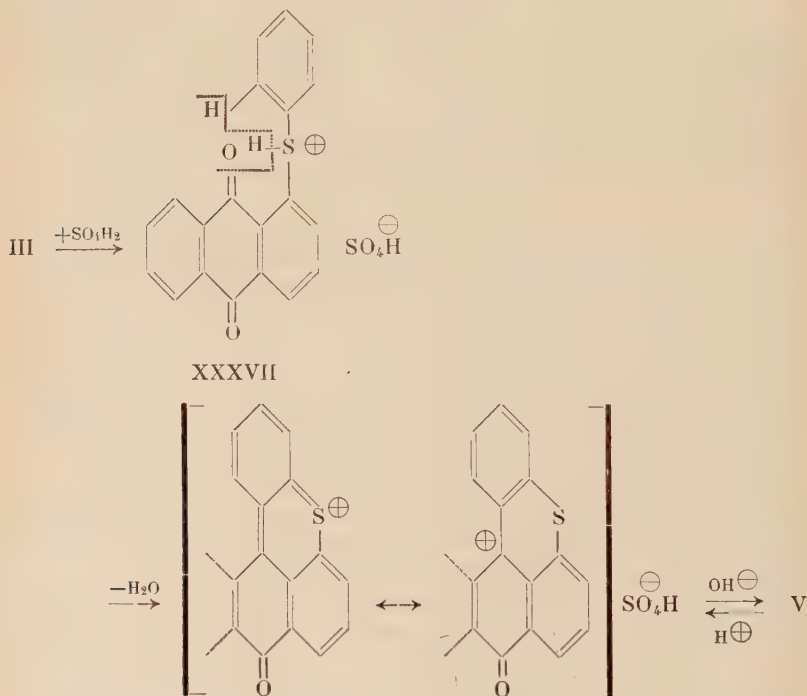
**Phénylthio-1 diphényl-9.10 anthracène, XXXII,  $C_{32}H_{22}S$ .** — L'huile obtenue dans l'opération précédente est dissoute à froid dans le minimum d'acide acétique. On ajoute peu à peu une solution acétique 0,5M de  $TiCl_3$  jusqu'à obtention d'une teinte verdâtre. On verse alors dans l'eau et extrait le précipité formé au benzène. On traite la solution benzénique au noir décolorant, puis concentre. Il cristallise un produit jaune fondant vers 185°-190°. Par sublimation dans le vide de la chute à mercure,  $F_{\text{inst}}$  : 226°. Cristaux hexagonaux jaunes, très peu solubles dans l'alcool, un peu plus dans l'éther, solubles dans le benzène ; les solutions présentent une faible fluorescence bleue.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 87,63 ; H, 5,06 ; S, 7,31. — Tr. : C, 87,5 ; H, 5,45 ; S, 6,67.

## CHAPITRE III

## Coerthiène et composés apparentés (\*).

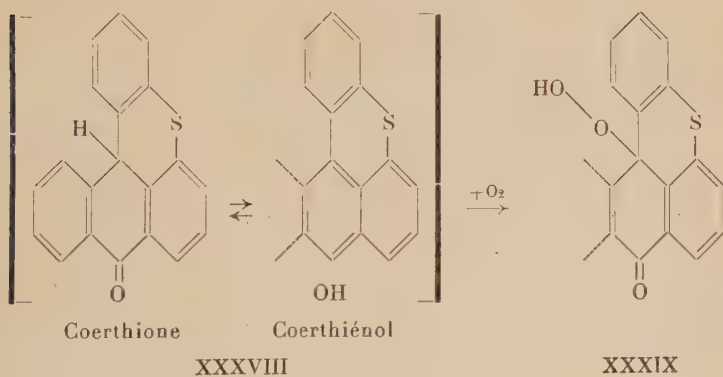
La cyclisation de la phénylthio-1 anthraquinone, III, en sel de coerthionium, IV, par chauffage prolongé, vers  $170^{\circ}$ , avec l'acide sulfurique à 70 p. 100 avait été réalisée par Decker et Würsch <sup>(7)</sup>. En traitant le sel IV par une base, ces auteurs avaient obtenu le coerthionol, V. Ils n'ont pas proposé de mécanisme pour cette cyclisation, dont Decker et ses collaborateurs ont indiqué, par ailleurs, d'autres exemples : les aryloxy- et arylamino-1 anthraquinones donnent en effet une réaction analogue. On peut admettre que, dans un premier stade, un proton se fixe sur l'atome de soufre pour donner un dérivé sulfonium, XXXVII. Ce dernier, par déshydratation sous l'influence de l'acide sulfurique conduit à la forme cyclisée IV. L'action des bases sur le sel IV revient alors à une attaque nucléophilique du sommet 9 par l'ion  $\text{OH}^{\ominus}$ . Il en résulte le coerthionol, V.



(\*) La numérotation des positions sur le squelette du coerthiène utilisée au cours de ce travail est celle qu'ont proposée Decker et Würsch <sup>(7)</sup>; le coerthiène est considéré comme un dérivé de l'anthracène.

Par action des acides forts, le coerthionol redonne les sels IV, qui sont colorés.

La réduction du coerthionol par le trichlorure de titane en milieu acétique fournit la coerthione, XXXVIII, substance qui avait été mentionnée par Decker et Würsch<sup>(7)</sup>; ces auteurs n'avaient pas donné de constantes physiques; ils s'étaient bornés à indiquer que le produit présentait en solution une fluorescence verte très intense, mais fugace, correspondant à la tautomérie : coerthione  $\rightleftharpoons$  coerthiényl, XXXVIII. En fait, je n'ai pu isoler que la forme cétonique (absence d'hydrogène mobile par la méthode de Zerewitinoff). Je l'ai soumise à l'étude suivante : traitée par les alcalis alcooliques, elle s'énolise avec développement d'une intense coloration rouge qui disparaît lentement à l'air, plus rapidement par barbotage d'oxygène dans la solution. Il se forme un hydroperoxyde auquel j'ai attribué la formule XXXIX par analogie avec les résultats obtenus par Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Rigaudy<sup>(26)</sup> dans le cas de la phénylanthrone (la coerthione n'est autre qu'une phénylanthrone dont le phényle se trouve engagé dans une cyclisation hexagonale supplémentaire).



L'hydroperoxyde, XXXIX, est instable et n'a pu être isolé car il se décompose très rapidement en coerthionol, V, produit que j'ai effectivement obtenu dans cette réaction. Ce mode de décomposition a déjà été signalé, en particulier pour le peroxyde de Julian<sup>(26)</sup>, où il ne constitue qu'une réaction accessoire, alors que pour l'hydroperoxy-g phényl-g imino-10 dihydro-g. 10 anthracène, J. Rigaudy et G. Izoret<sup>(27)</sup> ont observé une libération quantitative d'une demi-molécule d'oxygène par molécule de peroxyde.

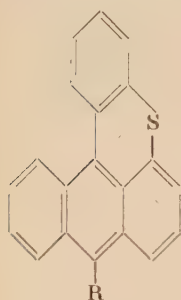
<sup>(26)</sup> Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, *C. R. Ac. S.*, 1948, 226, 1773; *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 804-812.

<sup>(27)</sup> J. RIGAUDY et G. IZORET, *C. R. Ac. S.*, 1954, 238, 824.

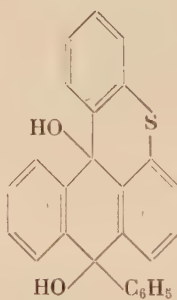


La réduction plus poussée du coerthionol est difficile ; néanmoins, par action du zinc en milieu acétique à chaud, j'ai pu obtenir le coerthiène, XL, corps qui n'était pas décrit, mais le rendement de cette opération est faible.

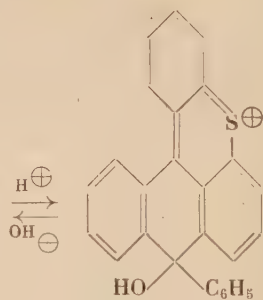
Par action du bromure de phénylmagnésium sur le coerthionol, il se forme le dihydroxy-9.10 phényl-10 coerthianne, XLII. Il n'a été isolé dans cette réaction qu'un seul des deux stéréoisomères théoriquement possibles. Ce diol présente la particularité de donner très facilement à froid des sels violet foncé, XLIII, avec les acides, même faibles comme l'acide acétique, alors que le coerthionol exige des acides forts (cependant, par ébullition avec l'acide acétique, le coerthionol développe une coloration violette).



XL R = H

XLI R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

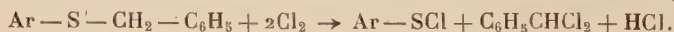
XLII



XLIII

Une halochromie semblable a déjà été signalée dans la série du phényl-10 coeroxène, XLIV, <sup>(28)</sup>. La réduction du diol, XLII, par le trichlorure de titane acétique conduit au phényl-10 coerthiène, XLI.

Un autre mode d'obtention du squelette du phényl-10 coerthiène pouvait être envisagé ; certains sulfures d'aryle et de benzyle sont coupés par le chlore en donnant le chlorure de l'acide sulfénique <sup>(29)</sup> :

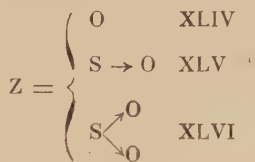
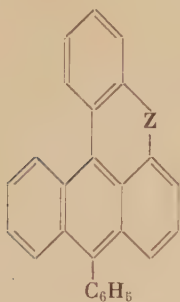


Appliquée au benzylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène, XXX, cette réaction aurait dû conduire au chlorure de sulfényle correspondant qui, par élimination de HCl, se serait cyclisé en phényl-10 coerthiène, XLI. Malheureusement, dans ce cas, je n'ai obtenu que des résines incristallisables par action du chlore sur le thioéther XXX. Cette méthode, dont l'intérêt était surtout théorique, a été provisoirement abandonnée.

<sup>(28)</sup> Ch. DUFRAISSE et J. BAGET, *C. R. Ac. S.*, 1945, 220, 148.

<sup>(29)</sup> N. KHARASCH, S. J. POTEMPA et H. L. WEHRMEISTER, *Chem. Rev.*, 1946, 39, 286.

Alors qu'avec le méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène, XXVII, l'obtention des dérivés d'oxydation au soufre était relativement difficile, dans la série du phényl-10 coerthiène, la facilité de passage à la sulfone est du même ordre qu'en série  $\beta$  : l'action de l'eau oxygénée en excès sur le phényl-10 coerthiène en milieu acétique donne le S. dioxy-phényl-10 coerthiène, XLVI.



Par contre, je n'ai pas pu isoler le sulfoxyde, XLV : l'eau oxygénée en quantité théorique n'oxyde pas le phényl-10 coerthiène ; le brome en solution organique conduit à un dérivé bromé, même en opérant à  $-60^\circ$ . L'analyse centésimale de ce produit confirme le remplacement d'un atome d'hydrogène du phényl-10 coerthiène par un atome de brome. L'étude de la structure de ce composé a été provisoirement laissée de côté.

La facilité relative d'obtention de la sulfone, XLVI, pourrait s'expliquer par le fait que dans la structure plane du squelette du phényl-10 coerthiène les atomes d'oxygène ne peuvent se fixer, sur l'atome de soufre, qu'extérieurement à la structure : les modèles moléculaires montrent que, contrairement au cas du méthylsulfonyl-1 diphenyl-9.10 anthracène, XXXV, il ne peut être invoqué d'encombrement stérique. Cette explication, toutefois, ne rend pas compte de la difficulté de formation du sulfoxyde, XLV ; elle impliquerait, au contraire, une oxydation très facile du phényl-10 coerthiène en S. oxy-phényl-10 coerthiène, XLV. Ce ne sont donc pas des facteurs stériques qui s'opposent à la formation de celui-ci.

La série du coerthiène se caractérise par une très grande sensibilité à la lumière des corps en solution dans les solvants organiques. Le coerthiène se photooxyde très facilement, mais l'isolement du photooxyde n'a pu être réalisé par suite d'une intense résinification. Le phényl-10 coerthiène et ses dérivés ont été soumis à la photooxydation. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

	Concentration p. 1 000 dans CS <sub>2</sub>	Durée de la photo- oxydation	Rende- ment p. 100 en photo- oxyde	Tempé- rature de décom- position	Rendement p. 100	
					en O <sub>2</sub>	en CO <sub>2</sub>
Phényl-10 coerthiène .	0,5	3 min	80	150°	95	0
Dérivé monobromé du phényl-10 coerthiène.	0,5	6 min	70 env.	180°	71	9
S.dioxy-phényl-10 coer- thiène . . . . .	0,125	10 min	70-80	160°-180°	88	6

Ici encore, l'oxydation au soufre se traduit par une diminution de la photosensibilité de la molécule; la substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène du phényl-10 coerthiène exerce également un effet désensibilisateur. En outre, la température de dissociation est plus élevée que pour le photooxyde de phényl-10 coerthiène, mais les rendements en oxygène libéré sont plus faibles.

Le comportement photochimique du phényl-10 coerthiène est à rapprocher de celui du phényl-10 coeroxène, XLIV, en ce qui concerne la grande photosensibilité de la substance, mais il en diffère quant à la thermolyse du photooxyde: celle-ci est plus régulière dans le cas du phényl-10 coerthiène<sup>(30)</sup> que dans celui du phényl-10 coeroxène, où le photooxyde ne libère que 50 p. 100 de son oxygène (au lieu de 95 p. 100) à côté de 20 p. 100 d'anhydride carbonique, témoin d'une attaque profonde de la molécule<sup>(8)</sup>.

La cyclisation hexagonale supplémentaire a donc pour effet de faciliter l'entrée de l'oxygène dans la molécule diarylanthracénique. Ce fait avait déjà été constaté par Ch. Dufraisse et M.-T. Mellier<sup>(31)</sup> pour l'hétérocoerdianthrone, dont le squelette présente une certaine analogie avec celui du phényl-10 coerthiène, l'hétéroatome étant remplacé par un carbonyle et le deuxième phényle étant lui aussi engagé dans une cyclisation hexagonale.

Cet accroissement de facilité d'établissement du pont peroxydique est surprenant dans un système plus rigide que celui des thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\alpha$ , alors qu'on aurait dû attendre le contraire. Mais la construction des modèles moléculaires montre que dans le photooxyde de phényl-10 coerthiène, la partie thioxanthénique de l'édifice reste plane, sans gêner la partie dihydroanthracénique dans sa disposition habituelle en dièdre; il n'y a donc pas de tensions notables.

<sup>(30)</sup> R. PANICO, *C. R. Ac. S.*, 1952, 234, 852.

<sup>(31)</sup> Ch. DUFRAISSE et M.-T. MELLIER, *C. R. Ac. S.*, 1942, 245, 541.

Il est vrai que pour le méthylthio-1 diphenyl-9.10 anthracène, XXVII, dans lequel le phényle sur le sommet 9 et le reste sulfuré ne sont pas liés, la structure gauche ne se trouve pas davantage empêchée. Ce n'est donc pas du côté de la notion de tensions qu'il faut rechercher les raisons de la grande photosensibilité du phényl-10 coërthiène.

### Partie expérimentale.

**Hydroxy-9 céto-10 coërthianne (Coerthionol), V**,  $C_{26}H_{12}O_2S$ . — Le coerthionol se prépare par une variante de la méthode indiquée par Decker et Würsch (<sup>7</sup>).

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 1 g de phénylthio-1 anthraquinone, III, et 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 70 p. 100 en poids. On chauffe pendant 25 heures à 170°, en agitant constamment. On obtient une solution violet foncé. On récupère dans le réfrigérant une petite quantité de quinone III qui a sublimé. On laisse refroidir la solution, puis on verse dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 15 p. 100 en poids, porte à l'ébullition et filtre rapidement sur verre fritté (la phénylthio-1 anthraquinone qui n'a pas réagi reste sur le filtre). On laisse refroidir le filtrat, ajoute une partie de glace pilée (la température s'abaisse vers — 15°). On introduit lentement 50 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse refroidie, en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 0°. Il se forme un précipité verdâtre floconneux qu'on reprend par 400 cm<sup>3</sup> de benzène. On concentre la solution benzénique à 20-30 cm<sup>3</sup> (on opère sous pression réduite, à température inférieure à 50°). Le coerthionol cristallise; c'est en réalité un solvate contenant environ une demi-mole de benzène par mole,  $F_{inst}$  : 220° (point de fusion indiqué pour le coerthionol par Decker et Würsch). Désolvaté par chauffage dans le vide, on obtient un produit jaune,  $F_{inst}$  : 233°; rendement 70 p. 100. Coloration vert émeraude avec  $SO_4H_2$  concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 75,93 ; H, 3,82 ; S, 10,13. — Tr. : C, 75,73 ; H, 3,79 ; S, 10,23.

**Céto-10 coërthianne (Coerthione), XXXVIII**,  $C_{20}H_{12}OS$ . — On dissout à chaud 1 g de coerthionol dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, la liqueur prend une coloration violette. Après refroidissement on ajoute, en agitant, 20 cm<sup>3</sup> de  $TiCl_3$  acétique 0.5M. On abandonne pendant 20 minutes, à température ambiante, puis on verse le mélange réactionnel dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau froide. On laisse reposer une demi-heure, puis sépare le précipité par filtration. On extrait la coerthione par

l'acétone à chaud (environ 300 cm<sup>3</sup>). Par refroidissement, la solution acétonique laisse déposer des cristaux bistres,  $F_{\text{inst}}$  : 208°-210° (décomp.); rendement 70 p. 100. Coloration brune avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,97; H, 4,03; S, 10,67; H. mobile, 0. — *Tr.* : C, 79,94; H, 4,02; S, 10,79; H. mobile, 0.

**Coerthiène**, XL, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>S. — On dissout à chaud 1 g de coerthionol dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On ajoute par petites portions 3 g de poudre de zinc et on chauffe au reflux pendant 20 minutes. Très rapidement la solution violette vire au bleu-vert, puis à l'orangé avec une intense fluorescence vert-jaune. On verse alors dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau froide, on extrait à l'éther, lave la solution étherée avec une solution saturée de CO<sub>2</sub>HNa, sèche et traite au noir décolorant. Par concentration, on obtient un produit mal cristallisé, résineux, qu'on purifie par sublimation dans le vide (sous 0,05 mm). On recristallise le sublimat dans l'acide acétique. Cristaux orangé vif;  $F_{\text{inst}}$  : 157°-158°; rendement 25-30 p. 100. Solutions jaunes à fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 84,47; H, 4,25; S, 11,27. — *Tr.* : C, 84,48; H, 4,36; S, 11,22.

**Dihydroxy-9.10 phényl-10 coerthianne**, XLII, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. — Dans un flacon rodé contenant des billes de verre, on introduit 0,5 g de coerthionol, 125 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre et une solution titrée de bromure de phénylmagnésium (3,5 fois la quantité théorique). On agite à la secoueuse pendant 20 minutes (au début la solution est jaune, elle vire progressivement au jaune verdâtre avec une intense fluorescence verte). On hydrolyse sur glace en présence de NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH. La solution benzénique est traitée au noir décolorant, puis concentrée. On obtient une huile qu'on reprend par 15 à 20 cm<sup>3</sup> d'éther. On abandonne pendant quelques heures à température ambiante; le diol, XLII, cristallise lentement (rendement 50 p. 100). Aiguilles incolores,  $F_{\text{inst}}$  : 234°-235°, très peu solubles dans le cyclohexane, solubles dans le benzène; coloration bleue avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré.

Si le diol ne cristallise pas, on chasse l'éther, reprend par du cyclohexane et extrait par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 10 p. 100 (on utilise ici la faculté du diol à donner des sels, XLIII, avec les acides). On précipite ensuite le diol par NH<sub>4</sub>OH en présence de glace, on filtre, puis recristallise dans le benzène.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,16; H, 4,60; S, 8,13; H. mobile, 0,51. — *Tr.* : C, 79,29; H, 4,80; S, 7,88; H. mobile, 0,53.



**Phényl-10 coerthiène**, XLI,  $C_{26}H_{16}S$ . — On dissout 0,6 g de diol, XLII, dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique puis on ajoute lentement à la solution violet foncé obtenue 11 cm<sup>3</sup> de solution acétique 0,5M de  $TiCl_3$ . On laisse reposer pendant 5 à 10 minutes puis on verse dans l'eau et extrait le précipité au benzène. On élimine l'acide acétique par lavage avec une solution de  $CO_2HNa$ , on traite au noir décolorant et concentre. On reprend l'huile obtenue par un peu d'acétone, la cristallisation est immédiate. On obtient 0,5 g de phényl-10 coerthiène brut,  $F_{inst}$  : 173°-175° (rendement 90 p. 100). Cristaux orangé vif (acétone),  $F_{inst}$  : 177°-179°, assez solubles dans l'acétone, le benzène et l'éther. Solutions jaunes à fluorescence vert-jaune.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,63 ; H, 4,47 ; S, 8,90. — Tr. : C, 86,81 ; H, 4,70 ; S, 8,55.

**Photooxyde de phényl-10 coerthiène**,  $C_{26}H_{16}O_2S$ . — On dissout 0,1 g de phényl-10 coerthiène dans 200 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$ . On insole la solution pendant 3 minutes environ par beau temps. On chasse le sulfure de carbone, le photooxyde cristallise. On le lave à l'éther ; rendement 80 p. 100 :  $F_{inst}$  : 256°-259° (décomp.). Chauffé lentement dans le vide, le photooxyde restitue, vers 150°, 95 p. 100 de son oxygène, avec régénération du phényl-10 coerthiène accompagnée d'une légère résinification.

**Dérivé bromé du phényl-10 coerthiène**,  $C_{26}H_{15}SBr$ . — On dissout 0,2 g de phényl-10 coerthiène dans 40 cm<sup>3</sup> de  $CCl_4$  et on ajoute lentement, en agitant, une solution titrée de brome dans  $CCl_4$  (on met un excès de 10 p. 100 par rapport à la théorie). On abandonne pendant un quart d'heure, puis on agite avec une solution de  $CO_2HNa$ . On traite au noir décolorant et on concentre. Après addition d'un peu d'éther, la cristallisation s'amorce ; rendement 65 p. 100. Cristaux orangé clair [ligroïne (Eb : 60°-80°)] assez solubles dans l'alcool et le cyclohexane,  $F_{inst}$  : 223°-224° ; solutions jaunes à faible fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 71,07 ; H, 3,44 ; S, 7,30 ; Br, 18,18. — Tr. : C, 71,09 ; H, 3,41 ; S, 7,70 ; Br, 17,82.

**Photooxyde du dérivé bromé du phényl-10 coerthiène**,  $C_{26}H_{15}O_2SBr$ . — On dissout 0,1 g de dérivé bromé du phényl-10 coerthiène dans 200 cm<sup>3</sup> de  $CS_2$  redistillé. On insole la solution pendant 6 minutes par beau temps. On chasse  $CS_2$  par distillation dans le vide, le photooxyde cristallise ; on le lave à l'éther puis à l'éther de pétrole. Cristaux incolores,  $F_{inst}$  : vers 260° (décomp.) ; rendement 70 p. 100. Par

chauffage dans le vide, le photooxyde libre, dès 150°-160°, un peu d'oxygène, mais la décomposition véritable commence à 180°; il y a dégagement de 71 p. 100 de l'oxygène du photooxyde, de 9 p. 100 de CO<sub>2</sub> et de traces de phénol.

**S. Dioxy-phényl-10 coerthiène**, XLVI, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. — A une solution maintenue à 80° de 0,5 g de phényl 10 coerthiène dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte 24 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 100 volumes. L'addition dure 15 à 20 minutes. On verse ensuite dans un excès d'eau. La sulfone précipite; on l'extrait par un mélange à parties égales d'éther et de benzène, traite la solution au noir décolorant, puis chasse le solvant sous pression réduite. Rendement 65 p. 100; F<sub>inst</sub> : 248°-250°. Prismes orangés (acide acétique), F<sub>ins</sub> : 269°-270°, assez solubles dans l'acide acétique à chaud, peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone à froid.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,57; H, 4,11; S, 8,17. — Tr. : C, 79,68; H, 4,11; S, 7,95.

**Photooxyde de S. dioxy-phényl-10 coerthiène**, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S. — On dissout 0,05 g de sulfone, XLVI, dans 400 cm<sup>3</sup> de CS<sub>2</sub> fraîchement redistillé. On insole la solution pendant 10 minutes environ par beau temps puis on concentre sous pression réduite : le photooxyde cristallise; rendement 75-80 p. 100; F<sub>inst</sub> : 270°-275° (décomp.). Chauffé dans le vide, le photooxyde commence à se dissocier vers 160° et il noircit vers 180°. Les gaz dégagés contiennent 88 p. 100 de l'oxygène peroxydique et 6 p. 100 environ de CO<sub>2</sub>. La sulfone récupérée est très résineuse.

## CHAPITRE IV

### Bisthioéthers mésodiphénylanthracéniques-1.4.

Le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone comprend deux réactions distinctes : la photooxydation (fixation, sous l'influence de la lumière, d'une molécule d'oxygène aux extrémités d'un diène) et la dissociation thermique du photooxyde, avec restitution de l'oxygène (caractère spécifique de la structure acénique). Des études antérieures avaient montré que les alcoxyles, en particulier les méthoxyles, favorisent surtout la deuxième phase. L'effet, peu intense pour les dérivés monosubstitués en 2, est plus marqué quand le substituant est en 1; il est considérable lorsque deux groupements

occupent les positions 1.4 sur le mésodiphénylanthracène <sup>(2)</sup> <sup>(32)</sup>. Le diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène a été le premier corps signalé pour sa propriété de donner un photooxyde spontanément dissociable à température ambiante. Je me suis proposé d'étudier des composés du même genre dans lesquels l'oxygène est remplacé par du soufre, et de voir l'influence de cette modification sur les deux aspects du phénomène.

J'ai tout d'abord préparé le composé mixte, VI, méthoxylé et thiométhylé, puis les bisthioéthers méthylé, VII, et phénylé, VIII. Ces corps s'obtiennent par la méthode habituelle : phénylation des quinones correspondantes et réduction des diquinols obtenus au moyen du trichlorure de titane.

La méthylthio-1 méthoxy-4 anthraquinone, LVII, avait été décrite par Fries et Schürmann <sup>(33)</sup>, qui l'obtenaient par action du disulfure de sodium sur la chloro-1 méthoxy-4 anthraquinone, LIV, puis réduction du disulfure formé, LV, en thiol, LVI, et enfin méthylation. La quinone LVII se présenterait, d'après Fries et Schürmann, en aiguilles rouge-orangé, F : 187°. En fait, en reproduisant le travail de ces auteurs, j'ai obtenu finalement, après sublimation dans le vide poussé, un corps rouge, F<sub>isnt</sub> : 210°-211°, dont l'analyse centésimale concorde parfaitement avec la composition de la quinone, LVII.

Le produit décrit par Fries et Schürmann et le mien sont probablement un seul et même corps, mais à des degrés de pureté différents, ce qui justifie l'écart entre les deux points de fusion.

Quant à la bisméthylthio-1.4 anthraquinone, LII, dont j'avais besoin pour préparer le bisthioéther, VII, il y avait bien, dans la littérature, une indication de Gattermann <sup>(34)</sup>, qui annonçait l'avoir obtenue par diazotation de l'amino-1 nitro-4 anthraquinone, L, et action du thiocyanate de potassium sur le sel de diazonium conduisant à la bisthiocyanato-1.4 anthraquinone, LI. La scission alcaline de ce composé, suivie de méthylation, aurait dû normalement donner la bisméthylthio-1.4 anthraquinone, LII. Cette substance se présenterait, d'après Gattermann, en aiguilles brun-rouge (après recristallisation dans l'alcool), fondant à 127°.

Or, reprenant la même préparation, en me conformant strictement à la technique décrite, j'ai obtenu des résultats totalement différents. Il se fait un produit rouge violacé dont le point de fusion instantanée est à 293°-294° au lieu de 127°. Un pareil écart ne peut être attribué à

<sup>(32)</sup> G. BICHET, *Ann. Chim.*, 1952, 7, 255.

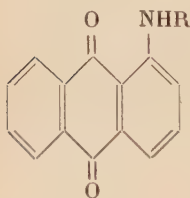
<sup>(33)</sup> K. FRIES et SCHÜRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1919, 52, 2190.

<sup>(34)</sup> L. GATTERMANN, *Liebigs. Ann. Chem.*, 1912, 393, 132, 166.

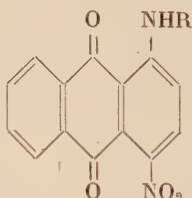
une sensibilité du produit à la chaleur, car il sublime sans modification sous vide poussé. De plus, la solubilité dans l'alcool est extrêmement faible, à tel point que le spectre d'absorption n'a pu être déterminé en solution alcoolique; il ne peut donc être question de purifier le corps dans l'alcool, comme l'avait indiqué Gattermann. La purification par recristallisation nécessite l'emploi, comme solvants, de l'acide acétique, ou mieux du nitrobenzène. La composition centésimale est en excellent accord avec la formule LII. Il s'agit manifestement de deux corps différents, et je suis en mesure d'affirmer que c'est le mien qui constitue la véritable bisméthylthio-1.4 anthraquinone. En effet, en dehors du mode de préparation, sa constitution ressort sans conteste de l'obtention de dérivés de phénylation : le diquinol, LIX, et le bithioéther, VII, dont les analyses centésimales sont également satisfaisantes. En outre, le spectre d'absorption du bithioéther méthylé, VII, est analogue à ceux du dérivé diméthoxylé correspondant, du dérivé mixte, VI, et du bithioéther phénylé, VIII, (voir chapitre V).

Il s'est probablement glissé une erreur de transcription dans le mémoire de Gattermann.

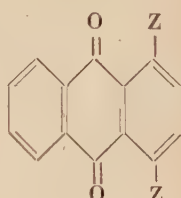
La bisphénylthio-1.4 anthraquinone, LXI, non décrite, a été obtenue par action du thiophénolate de potassium sur la dichloro-1.4 anthraquinone en milieu alcoolique.



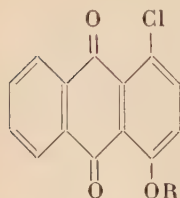
XLVII R = H  
XLVIII R = COCH<sub>3</sub>



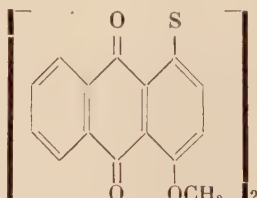
XLIX R = COCH<sub>3</sub>  
L R = H



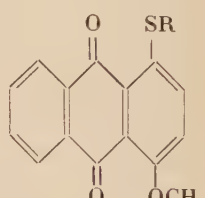
LI Z = SCN  
LII Z = SCH<sub>3</sub>



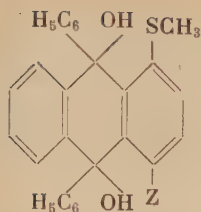
LIII R = H  
LIV R = CH<sub>3</sub>



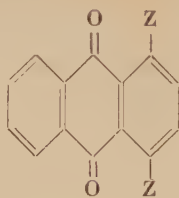
LV



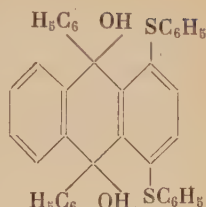
LVI R = H  
LVII R = CH<sub>3</sub>



LVIII  $Z = \text{OCH}_3$   
LIX  $Z = \text{SCH}_3$



LX  $Z = \text{Cl}$   
LXI  $Z = \text{SC}_6\text{H}_5$



LXII

Les trois thioéthers mésodiphénylanthracéniques, VI, VII et VIII ont été soumis à la photooxydation. Pour le méthylthio-1 méthoxy-4 diphenyl-9.10 anthracène, VI, l'irradiation a été effectuée dans le sulfure de carbone et dans l'éther. Dans les deux cas, le produit s'altère, et la fluorescence s'atténue. Il n'a pas été possible d'isoler le photooxyde à l'état cristallisé. Les résines provenant de la photooxydation bouillonnent vers  $140^\circ\text{--}150^\circ$ , en dégageant, avec un rendement de 8 p. 100 environ, un gaz constitué de 80 p. 100 d'anhydride carbonique, 15 p. 100 environ d'oxyde de carbone, et ne contenant pas d'oxygène en quantité appréciable.

Avec le bisméthylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène, VII, la photooxydation se produit plus régulièrement dans le sulfure de carbone, et le photooxyde cristallisé a été isolé, mais le rendement est faible (de l'ordre de 10 p. 100). L'étude de la décomposition thermique a pu être faite : le photooxyde, stable à température ordinaire, se décompose vers  $145^\circ\text{--}150^\circ$  dans le vide, en libérant 13 p. 100 d'oxygène et 4 p. 100 d'anhydride carbonique ; le résidu de la thermolyse est très résineux.

Il y a donc, dans les deux cas, une modification totale du phénomène de l'union labile, comparativement au cas du composé diméthoxylé correspondant, où le photooxyde cristallisé avait été obtenu facilement, avec des rendements sensiblement théoriques, et où l'oxygène peroxydique s'était montré particulièrement mobile : dissociation notable à température ordinaire, très rapide à  $80^\circ$ , et libérant 98,5 p. 100 d'oxygène (<sup>2</sup>).

Les écarts sont moindres entre les éthers phénylés, diphénoxylique et diphenylthiolique. La photooxydation du bisthioéther phénylé, VIII, donne un rendement en produit cristallisé plus élevé que dans le cas de VI et VII : 40 p. 100 au lieu de 10 p. 100 pour le dérivé bisthio-méthylé, et pas du tout pour le dérivé monothiométhylé.

Alors que le photooxyde de bisphénoxy-1.4 diphenyl-9.10 anthracène se dissocie vers  $150^\circ\text{--}160^\circ$  et restitue 50 p. 100 de son oxygène (<sup>32</sup>), le photooxyde de VIII se décompose dès  $145^\circ\text{--}150^\circ$ , avec libération de 32 p. 100 de l'oxygène peroxydique. Le remplacement de l'oxygène



du substituant par du soufre, a, dans ce cas, peu d'influence sur la mobilité de l'oxygène, puisque les températures de décomposition des photooxydes sont sensiblement les mêmes, et les rendements en oxygène libéré, du même ordre. De plus, le photooxyde de VIII, comme celui de son analogue oxygéné, ne se décompose pas à température ambiante.

C'est par comparaison avec les dérivés alcoylés correspondants, qu'il me paraît possible de tirer quelques conclusions générales sur le comportement photochimique des thioéthers mésodiphénylanthracéniques (\*).

Si l'on considère la substitution en  $\beta$ , les thioéthers sont comparables à leurs analogues oxygénés, tant du point de vue de la fixation de l'oxygène, que de celui de la libération thermique. Toutefois, les photooxydes de thioéthers  $\beta$  restituent un peu moins d'oxygène que les dérivés oxygénés correspondants; de plus, la dissociation est accompagnée d'une légère résinification.

Lorsque la substitution a lieu en  $\alpha$ , deux cas sont à distinguer, suivant que le soufre est inclus, ou non, dans un système cyclique. Si le soufre est engagé dans une cyclisation hexagonale, comme c'est le cas pour le phényl-10 coerthiène, XLI, la formation du photooxyde et surtout la libération d'oxygène par décomposition de celui-ci, sont nettement favorisés par rapport au cas du composé analogue oxygéné, le phényl-10 coeroxène, XLIV.

Si, au contraire, le soufre ne fait pas partie d'un système cyclique, la formation du photooxyde est concurrencée par une destruction notable de la matière par résinification. Cette dernière est totale pour les thioéthers phénylé et benzylé (les photooxydes n'ont pas pu être isolés).

Avec le thioéther méthylé, le photooxyde se forme, mais avec un rendement assez faible (de l'ordre de 30 p. 100). La décomposition thermique libère, dans ce cas, moins d'oxygène que celle du dérivé oxygéné correspondant.

Si l'on considère le cas de deux substituants  $\alpha$ , comme dans le diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, l'effet est encore plus important. La substitution de l'un, puis des deux atomes d'oxygène des groupements méthoxylés par du soufre, modifie considérablement le cours de la photooxydation, puisque le photooxyde du corps méthoxylé et thiométhylé, VI, n'a pas pu être isolé, et que celui du corps bithiométhylé, VII, n'a été obtenu qu'avec un rendement de 10 p. 100. De plus, la dissociation de ce dernier est complètement différente de celle du composé diméthoxylé correspondant, en ce qui concerne la température de décomposition et le rendement en oxygène libéré.

---

(\*) Communication présentée au XIV<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Organique, Zurich, 21-27 juillet 1955.

Le remplacement de l'oxygène par du soufre chez les diphenylanthracènes alcoylés a donc pour effet de dévier le cours de la photooxydation : cette dernière est concurrencée par une résinification importante. On pourrait penser que cela tient à la grande affinité de l'atome de soufre pour l'oxygène : les thioéthers sont, en effet, susceptibles de s'oxyder en sulfoxydes et en sulfones. Toutefois, dans le cas présent, cette éventualité doit être écartée, car aucun produit d'oxydation défini n'a pu être isolé des résines provenant de la photooxydation et de la thermolyse. D'autre part, l'insolation des sulfoxydes et des sulfones provoque également une résinification notable. Pour les sulfones, dans lesquelles le soufre est au degré d'oxydation maximum, on aurait pu s'attendre à ce que l'irradiation ne détermine pas d'altération. Les résultats expérimentaux conduisent à admettre que la perturbation de la photooxydation n'est pas due à la seule affinité du soufre pour l'oxygène.

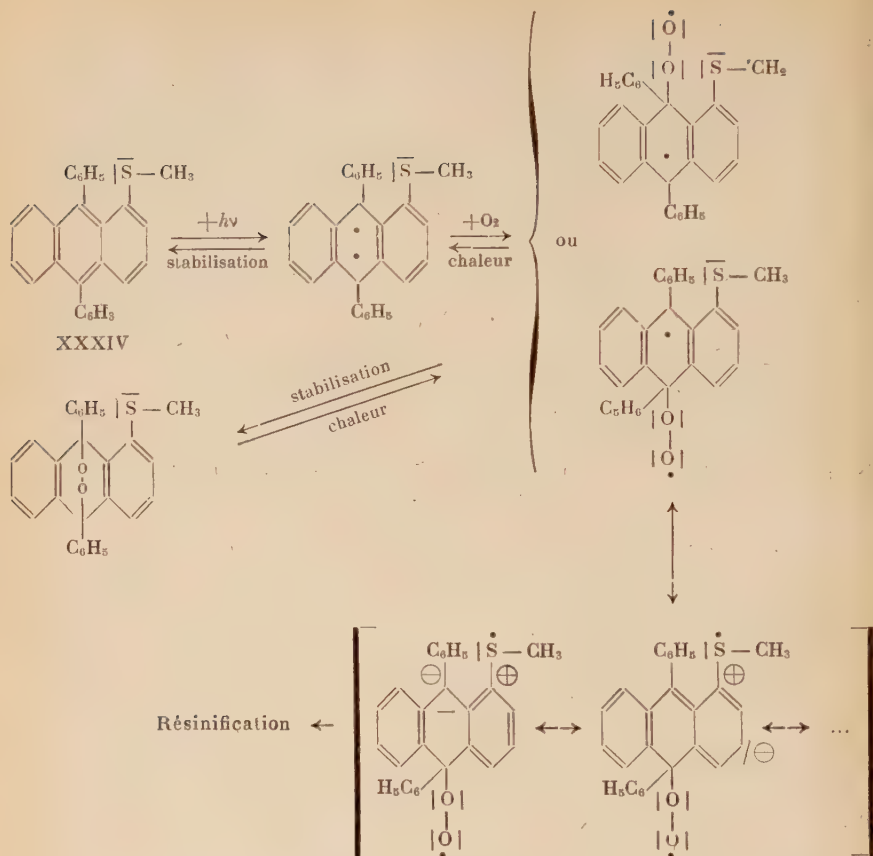
J'ai constaté, par ailleurs, que, dans les deux séries  $\alpha$  et  $\beta$ , l'oxydation au soufre (en sulfoxyde et en sulfone) atténue, d'une manière importante, la photosensibilité des mésodiphénylanthracènes sulfurés.

J'ai recherché une interprétation des résultats expérimentaux, en me basant sur des considérations de mésomérie et sur le mécanisme admis pour la photooxydation. On suppose que l'action de la lumière sur les composés anthracéniques provoque le découplément d'une paire d'électrons en un diradical. Il semble que la fixation d'oxygène se fasse ensuite en deux temps : tout d'abord, la molécule d'oxygène s'accrocherait sur l'un des mésosommets en donnant un diradical peroxydique. Celui-ci se stabiliserait par fermeture du pont oxydique sur le second mésosommet : il en résulterait le photooxyde.

D'après ce qui a été vu pour les corps méthoxylés <sup>(3)</sup>, les substituants sont susceptibles de participer, par leurs paires électroniques libres, à la mésomérie du système anthracénique. En considérant le cas du thioéther méthylé en  $\alpha$ , on est amené à envisager l'éventualité d'une résonance du diradical peroxydique. Parmi les formules limites qu'on peut écrire, certaines possèdent un électron non couplé sur l'atome de soufre.

La tendance du diradical peroxydique à se stabiliser par formation du photooxyde sera diminuée, du fait de la résonance, et le processus évoluera dans une autre direction, vraisemblablement la polymérisation, conduisant à la résinification. A l'appui de cette hypothèse, on peut mentionner le fait que l'oxygène est un facteur de polymérisation. En effet, j'ai vérifié que l'insolation de solutions éthérées de méthylthio-1 méthoxy-4 diphenyl-9.10 anthracène, VI. en l'absence d'oxygène, ne provoque pas la formation de résines.

L'explication proposée ci-dessus permet de rendre compte par le mécanisme inverse, d'une part de la formation de résines lors de la



thermolyse du photooxyde, et, d'autre part, d'un rendement en oxygène moins élevé que dans le cas des composés oxygénés correspondants. En effet, conformément à une observation de Bertin <sup>(35)</sup>, la dissociation doit se faire en deux temps : le pont oxydique se décroche de l'un des mésosommets, en donnant le même diradical que celui qui intervient comme intermédiaire de la photooxydation. Ce radical évolue ensuite, soit vers la stabilisation (il se forme le thioéther mésodiphénylanthracénique), soit, par suite de la résonance, vers la polymérisation (c'est la résinification). En outre, le rendement en oxygène libéré est d'autant plus élevé que la résinification est moins importante.

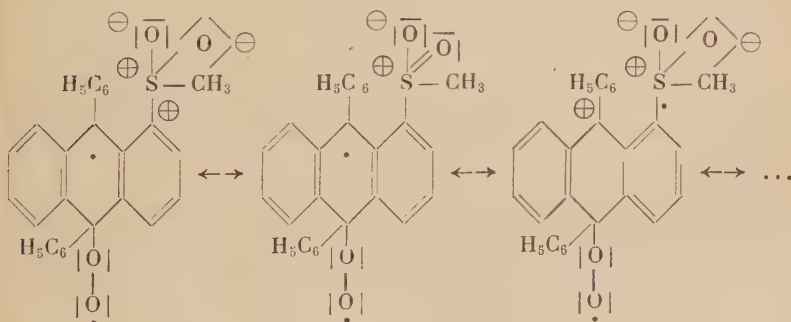
Lorsque le reste sulfuré fait partie d'une hétérocyclisation hexago-

<sup>(35)</sup> D. BERTIN, *Ann. Chim.*, 1953, 8, 306.

nale, comme c'est le cas pour le phényl-10 coerthiène, XLI, les phénomènes se présentent différemment. La molécule renferme une partie mésodiphénylanthracénique, responsable de la photosensibilité, et une partie thioxanthénique, qui ont en commun un noyau benzénique. Un phényle étant venu se mettre dans le plan de l'anthracène, l'atome de soufre participe alors à une résonance bien plus étendue (et fermée), ce qui diminue considérablement le poids des formules limites comportant un électron non couplé sur le soufre, celles-ci étant noyées dans un grand nombre d'autres formules nouvelles.

La différence de comportement à la thermolyse des photooxydes de phényl-10 coerthiène et de phényl-10 coeroxène est vraisemblablement due au fait que la résonance est plus intense dans un composé thioxanthénique que dans le composé oxygéné correspondant. On sait, en effet, que les doublets libres de l'atome de soufre sont plus mobiles que ceux de l'oxygène.

Il reste à expliquer l'altération photochimique des sulfones. La résinification a été attribuée à la résonance du diradical intermédiaire. Or, toutes les formules mésomères de ce dernier, présentant un électron non couplé sur l'atome de soufre, possèdent, sur ce même atome, un doublet libre. On aurait donc pu penser que chez les sulfones, pour lesquelles les doublets électroniques ont été bloqués par oxydation, le processus de polymérisation serait inhibé. Il n'en est rien ; il faut donc admettre que l'oxydation des thioéthers ne réalise pas le blocage des doublets du soufre. On sait, en effet, que dans certains composés, l'atome de soufre est susceptible de s'entourer d'un décet au lieu d'un octet, et on a été amené à envisager pour le diradical peroxydique intermédiaire de la sulfone  $\alpha$  une résonance du type :



Comme pour les thioéthers  $\alpha$ , cette résonance justifie l'évolution du processus vers la résinification.

Les différentes formules mésomères envisagées dans le cas des thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\alpha$  peuvent être également écrites pour les composés  $\beta$  correspondants. Toutefois, pour ces derniers, la séparation des charges est plus lointaine, et, par suite, on peut admettre que le poids des formules limites responsables de l'altération est moins important que pour les dérivés  $\alpha$ .

L'interprétation proposée plus haut ne permet pas de rendre compte, d'une manière entièrement satisfaisante, de la différence de comportement photochimique des dérivés  $\alpha$  et des dérivés  $\beta$ .

Une autre explication pouvait être recherchée du côté de la notion d'empêchement stérique de résonance. En fait, la considération des modèles moléculaires montre que si cette hypothèse peut être à la rigueur retenue pour la sulfone  $\alpha$ , elle est peu probable pour les autres dérivés.

### Partie expérimentale.

**Chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone**, LIII,  $C_{14}H_7O_3Cl$ . — Ce corps a été obtenu par le procédé indiqué par Waldmann <sup>(36)</sup>, repris par Ch. Dufraisse et L. Velluz <sup>(37)</sup> puis G. Bichet <sup>(32)</sup>.

**Chloro-1 méthoxy-4 anthraquinone**, LIV,  $C_{15}H_9O_3Cl$ . — Cette quinone a été préparée suivant une variante de la technique de Waldmann <sup>(36)</sup>. On mélange intimement par broyage 2 g de chloro-1 hydroxy-4 anthraquinone et 10 g de  $CO_3Na_2$  anhydre. On ajoute 10 g de *p*-toluènesulfonate de méthyle et on chauffe à 190° pendant 2 heures. La réaction est lente à démarrer mais, une fois déclenchée, elle progresse rapidement : la masse devient jaune très pâle. On laisse refroidir, on reprend par l'eau, essore et recristallise dans l'acide acétique après traitement au noir décolorant. On obtient 2 g de produit  $F_{inst}$  : 168°.

**Dichloro-1.4 anthraquinone**, LX,  $C_{14}H_6O_2Cl_2$ . — Ce produit s'obtient par la technique de Ullmann et Conzetti <sup>(38)</sup> reprise par Ch. Dufraisse et L. Velluz <sup>(37)</sup> puis G. Bichet <sup>(32)</sup>.

**Bis(méthoxy-4 anthraquinonyl-1)disulfure**, LV,  $C_{30}H_{18}O_6S_2$ . — Ce disulfure a été préparé suivant une variante de la méthode de Fries et Schürmann <sup>(33)</sup>.

On met en suspension 1 g de chloro-1 méthoxy-4 anthraquinone

---

<sup>(36)</sup> H. WALDMANN, *J. prakt. Chem.*, 1931, 130, 98.

<sup>(37)</sup> Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 185.

<sup>(38)</sup> F. ULLMANN et A. CONZETTI, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1920, 53, 832.



dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool. On porte à l'ébullition, puis on ajoute une solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> préparée en tiédissant un mélange de 2 g de monosulfure de sodium cristallisé, 0,25 g de fleur de soufre et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange réactionnel noircit. On maintient le chauffage au reflux pendant 1 heure, puis on verse dans l'eau. On sépare le précipité qui peut être utilisé tel quel pour la suite des opérations.

**Méthoxy-4 anthraquinonethiol-I**, LVI, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>S. — Dans un ballon chauffé par un bain d'huile on place 1 g de disulfure, LV, 1 g de glucose, 40 cm<sup>3</sup> d'alcool et 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On porte au reflux puis on introduit lentement 16 cm<sup>3</sup> de solution de NaOH 2N. On obtient ainsi une liqueur violet-rouge. On maintient le reflux pendant une demi-heure. On filtre ensuite rapidement sur verre fritté en recueillant le filtrat dans HCl en excès. Il se forme un précipité brun jaune de méthoxy-4 anthraquinonethiol. I que l'on essore et utilise immédiatement.

**Méthylthio-I méthoxy-4 anthraquinone**, LVII, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S. — Cette quinone se prépare d'après une modification de la méthode de Fries et Schürmann<sup>(33)</sup>. On redissout le précipité du thiol précédent dans un mélange de 625 cm<sup>3</sup> d'eau, 300 cm<sup>3</sup> de méthanol et 75 cm<sup>3</sup> de lessive de soude. On ajoute à cette solution refroidie du sulfate de méthyle en léger excès. Il se forme un précipité rouge que l'on essore, puis purifie par sublimation dans le vide poussé (0,05 mm); F<sub>inst</sub>: 210°-211°; F<sub>lit</sub>: 187°<sup>(33)</sup>. Coloration bleu-vert avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 67,58; H, 4,25; S, 11,27. — Tr. : C, 67,74; H, 4,22; S, 11,02.

**Méthylthio-I méthoxy-4 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, LVIII, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S. — Dans un flacon rodé rempli au tiers de billes de verre, on introduit 1 g de quinone, LVII, et 50 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On refroidit au bain glacé, puis on ajoute une solution titrée de phényllithium (avec un excès de 25 p. 100 par rapport à la quantité théorique). On porte à la secoueuse et agite à température ambiante pendant une demi-heure. On hydrolyse ensuite sur glace + HCl. Après traitement de la solution organique au noir décolorant, on concentre jusqu'à obtention d'une huile qu'on reprend par un mélange éther + éther de pétrole (E. 30°-60°) 3/1. Le diquinol cristallise; rendement en produit brut 55 p. 100 environ. Après recristallisation dans le mélange benzène + cyclohexane 2/1, F<sub>inst</sub>: 254°-255°; avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré, coloration vert-jaune avec fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 76,33; H, 5,49; S, 7,28; H. mobile, 0,45. — Tr. : C, 76,11; H, 5,36; S, 7,44; H. mobile, 0,47.

**Méthylthio-1 méthoxy-4 diphenyl-9.10 anthracène**, VI,  $C_{28}H_{22}OS$ . — On dissout 0,5 g de diquinol, LVIII, dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, puis on ajoute lentement 15 cm<sup>3</sup> de solution 0,5M de  $TiCl_3$  acétique. Une intense fluorescence verte se développe, puis la solution se décolore. On laisse reposer pendant 5 minutes. On verse dans l'eau. On extrait au benzène, puis concentre. Par addition de quelques gouttes d'éther, le produit cristallise; rendement 50 p. 100; cristaux jaune vif (acétone),  $F_{inst}$ : 183°-184°, solubles dans l'acétone et le benzène; solution jaune à fluorescence vert-bleu.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 82,72; H, 5,45; S, 7,89. — Tr.: C, 82,85; H, 5,45; S, 7,75.

**Acétylamino-1 anthraquinone**, XLVIII,  $C_{16}H_{11}O_3N$ . — Cette quinone s'obtient par acétylation de l'amino-1 anthraquinone, XLVII, au moyen d'anhydride acétique, selon la technique de Graebe et Blumenfeld<sup>(39)</sup>. Cristaux jaune d'or (acide acétique),  $F_{inst}$ : 215°-216°; rendement 70 p. 100.

**Acétylamino-1 nitro-4 anthraquinone**, XLIX,  $C_{16}H_{10}O_5N_2$ . — Ce dérivé résulte de la nitration du précédent dans les conditions indiquées par un brevet allemand de Bayer<sup>(40)</sup>. Dans un ballon maintenu à 20°, on introduit 18 cm<sup>3</sup> de  $NO_3H$  fumant ( $d = 1.5$ ) puis, par petites portions, 10 g d'acétylamino-1 anthraquinone, XLVIII. Le produit se dissout et la solution se colore en rouge. Quand tout le dérivé acétylé est passé en solution, on ajoute 4 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique, puis abandonne pendant une nuit. Après addition d'un mélange de 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 8 cm<sup>3</sup> d'eau, l'acétylamino-1 nitro-4 anthraquinone se sépare lentement en cristaux jaune-orangé fondant vers 260°; rendement 40 p. 100 environ. Par recristallisation dans l'acide acétique,  $F_{inst}$ : 262°-263°.

**Amino-1 nitro-4 anthraquinone**, L,  $C_{14}H_8O_4N_2$ . — On désacétyle le composé précédent en utilisant une variante de la méthode indiquée par Eckert et Steiner<sup>(41)</sup>.

On introduit dans un ballon 20 g d'acétylamino-1 nitro-4 anthraquinone, 50 cm<sup>3</sup> de  $SO_4H_2$  à 66° Bé et 6 cm<sup>3</sup> d'alcool. On porte au bain-marie et agite de temps en temps jusqu'à ce que la masse devienne fluide. Au bout de 2 heures, on précipite l'amino-1 nitro-4 anthraquinone par addition de 700 cm<sup>3</sup> d'eau. On maintient encore

<sup>(39)</sup> C. GRAEBE et S. BLUMENFELD, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1897, 30, 1117.

<sup>(40)</sup> F. BAYER, et Cie, DRP. 125391; *Chem. Zentralblatt*, 1901, II, 1219.

<sup>(41)</sup> A. ECKERT et K. STEINER, *Monatshefte*, 1914, 35, 1137.

pendant 1 heure au bain-marie, puis on essore; rendement 90-95 p. 100 en produit fondant vers  $290^{\circ}$ - $295^{\circ}$ . Par recristallisation dans le nitrobenzène,  $F_{\text{inst}}$ :  $297^{\circ}$ - $298^{\circ}$ .

**Bisthiocyanato-1.4 anthraquinone**, LI,  $C_{16}H_6O_2N_2S_2$ . — On l'obtient à partir de l'amino-1 nitro-4 anthraquinone, L, par diazotation et traitement du sel de diazonium par SCNK, suivant la technique indiquée par Gattermann (<sup>34</sup>). Dans ces conditions, les restes diazoïque et nitré sont tous deux remplacés par — SCN. Cristaux ocre jaune (nitrobenzène);  $F_{\text{inst}}$ :  $344^{\circ}$ ; rendement 80 p. 100.

**Bisméthylthio-1.4 anthraquinone**, LII,  $C_{16}H_{12}O_2S_2$ . — On introduit dans un ballon 1 g de bisthiocyanato-1.4 anthraquinone et 20 cm<sup>3</sup> de KOH méthylique à 10 p. 100. On porte au bain-marie pendant 15 minutes. On obtient une solution bleu foncé qui laisse déposer quelques cristaux par refroidissement. On ajoute goutte à goutte 2 g d'iodure de méthyle. La solution prend immédiatement une teinte bordeaux foncé. On chasse par distillation l'excès d'iodure de méthyle et l'alcool méthylique. La quinone se sépare; on l'essore et la purifie par recristallisation dans le nitrobenzène puis sublimation dans le vide poussé (0,05 mm); rendement 50-60 p. 100. Cristaux rouge violacé,  $F_{\text{inst}}$ :  $293^{\circ}$ - $294^{\circ}$ ,  $F_{\text{lit}}$ :  $127^{\circ}$  (<sup>34</sup>), presque insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'acide acétique, solubles dans le benzène et le nitrobenzène. Coloration bleu foncé avec  $SO_4H_2$  concentré.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 63,97; H, 4,03; S, 21,34. — Tr.: C, 64,02; H, 4,01; S, 21,46.

**Bisméthylthio-1.4 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, LIX,  $C_{28}H_{24}O_2S_2$ . — Dans un flacon contenant des billes de verre on introduit 1 g de quinone, LII, et 200 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On agite pendant quelques minutes à la secoueuse, puis on ajoute une solution titrée de phényllithium (2 fois la quantité théorique) et 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On porte à la secoueuse et agite pendant 1 heure. On hydrolyse ensuite sur glace + HCl, puis décante. Après traitement au noir décolorant, on concentre la solution. Le diquinol cristallise lentement. Cristaux incolores (benzène),  $F_{\text{inst}}$ :  $245^{\circ}$ - $246^{\circ}$ ; solubles dans le benzène à chaud; rendement 70 p. 100. Coloration rouge et fluorescence rouge avec  $SO_4H_2$  concentré.

*Anal.*: Calc. p. 100: C, 73,64; H, 5,29; S, 14,01; H. mobile, 0,44. — Tr.: C, 73,55; H, 5,13; S, 14,06; H. mobile, 0,44.

**Bisméthylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène**, VII,  $C_{28}H_{22}S_2$ . — On dissout 0,5 g de diquinol, LIX, dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique puis on

ajoute, en agitant, 100 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>3</sub> acétique 0,5M. On laisse reposer pendant 10 minutes, puis on verse le mélange réactionnel dans 125 cm<sup>3</sup> d'eau. On extrait le précipité obtenu au benzène, lave la solution benzénique à CO<sub>3</sub>HNa, traite au noir décolorant, puis concentre. On obtient une huile qui cristallise après amorçage par addition de quelques gouttes d'éther et frottement des parois du flacon. Rendement 80-90 p. 100. Cristaux jaune-orangé (acide acétique),  $F_{\text{inst}}$  : 211°-212°, assez solubles dans l'acide acétique à chaud ; solutions jaunes à fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,58 ; H, 5,24 ; S, 15,17. — Tr. : C, 79,40 ; H, 5,27 ; S, 15,20.

**Photooxyde de bisméthylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène**, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. — On dissout 0,1 g de bithioéther, VII, dans 250 cm<sup>3</sup> de CS<sub>2</sub> fraîchement redistillé. On ajoute 2 g de CO<sub>3</sub>HNa sec, puis on refroidit au bain glacé et on soumet à l'insolation sous agitation mécanique pendant 5 heures par beau temps. La fluorescence verte de la solution a pratiquement disparu. On traite au noir décolorant, puis concentre sous vide. On obtient une masse résineuse qu'on reprend par un peu d'éther : le photooxyde cristallise ; rendement 10 p. 100 environ ;  $F_{\text{inst}}$  : 267°-269° (décomp.). Chauffé dans le vide, le photooxyde se décompose vers 145°-150°, en libérant 13 p. 100 d'oxygène et 4 p. 100 de CO<sub>2</sub>. Le résidu de la thermolyse est très résineux.

**Bisphénylthio-1.4 anthraquinone**, LXI, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. — On porte au reflux 4,75 cm<sup>3</sup> de thiophénol redistillé et 23,5 cm<sup>3</sup> de KOH alcoolique à 10 p. 100. On introduit ensuite une suspension de 5 g de dichloro-1.4 anthraquinone, LX, dans 350 cm<sup>3</sup> d'alcool. On maintient le chauffage au reflux pendant 2 heures, puis on abandonne pendant une nuit à la glacière. La quinone cristallise. On l'essore, lave à l'eau bouillante, et sèche ; rendement 80 p. 100 ; cristaux rouge foncé (acétone),  $F_{\text{inst}}$  : 239°-240°, assez solubles à chaud dans l'acétone et l'alcool, solubles à froid dans le benzène ; solution rouge à fluorescence rouge dans SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 73,56 ; H, 3,80 ; S, 15,10. — Tr. : C, 73,70 ; H, 3,60 ; S, 15,17.

**Bisphénylthio-1.4 diphenyl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène**, LXII, C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. — On dissout 1 g de quinone, LXI, dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On introduit lentement avec un excès de 30 p. 100, une solution titrée de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li. La teinte de la solution fonce d'abord, puis s'affaiblit. On abandonne pendant une demi-heure à température ambiante puis on hydrolyse sur glace + HCl.

On décante. Après traitement au noir décolorant et concentration, le diquinol cristallise; rendement 80-90 p. 100. Cristaux incolores (benzène),  $F_{\text{inst}}$  : 204°-205°, assez solubles à chaud dans le benzène. Solution rouge à fluorescence rouge dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 78,58; H, 4,85; S, 11,04; H. mobile 0,34. — Tr. : C, 78,64; H, 4,77; S, 11,06; H. mobile 0,35.

**Bisphénylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène**, VIII,  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{S}_2$ . — On dissout 0,4 g de diquinol, LXII, dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, puis on introduit lentement 11 cm<sup>3</sup> de  $\text{TiCl}_3$  acétique 0,5M. On abandonne pendant 20 minutes à température ambiante. On verse le mélange réactionnel dans l'eau et extrait à l'éther. Après élimination de l'acide acétique, par  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , on concentre. Le bisthioéther, VIII, cristallise; rendement 70 p. 100. Cristaux jaune d'or (acide acétique), assez solubles dans l'acide acétique à chaud, solubles dans l'éther et le benzène;  $F_{\text{inst}}$  : 214°-215°; solutions jaunes à fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 83,48; H, 4,79; S, 11,73. — Tr. : C, 83,44; H, 4,80; S, 11,84.

**Photooxyde de bisphénylthio-1.4 diphenyl-9.10 anthracène**,  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ . — On dissout 0,15 g de bisthioéther, VIII, dans 300 cm<sup>3</sup> de  $\text{CS}_2$  fraîchement redistillé. On ajoute 3 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  sec, puis on porte au bain glacé et insole sous agitation mécanique pendant 20 minutes par beau temps. On traite au noir décolorant puis concentre sous vide. On reprend par l'éther : le photooxyde cristallise; rendement 40 p. 100;  $F_{\text{inst}}$  : 252°-255° (décomp.). La thermolyse du photooxyde se produit vers 145°-150° avec restitution de 32 p. 100 de l'oxygène du photooxyde.

## CHAPITRE V

### Etude spectrographique.

Cette étude spectrographique à tout d'abord été entreprise en vue de préciser l'influence de l'oxydation du soufre sur la couleur chez les thioéthers mésodiphénylanthracéniques. Elle a été étendue à d'autres substances décrites plus haut. Les résultats obtenus permettent de discuter l'influence de quelques substituants sulfurés sur l'absorption des composés anthracéniques.

L'addition d'un reste thiométhyle en position  $\beta$  détermine un effet



bathochrome notable (de l'ordre de 100 Å). En même temps, apparaît, dans la portion du spectre correspondant à l'ultra-violet lointain, un système de trois bandes remplaçant la bande unique à 2584 Å du diphenyl-9.10 anthracène. De plus, le système des quatre bandes caractéristiques de la structure anthracénique perd un peu de sa netteté. On constate un léger effet hyperchrome dans cette région spectrale.

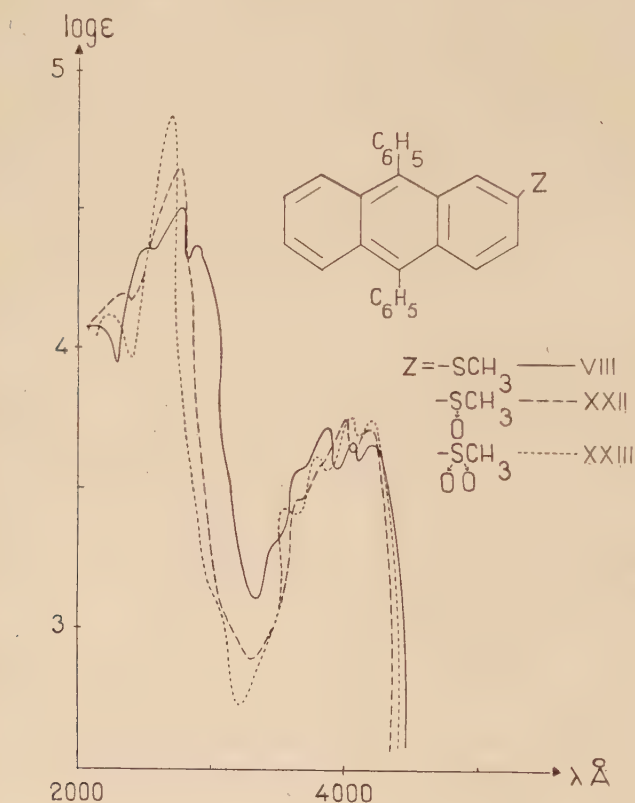


Fig. 1.

VIII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2500 Å (4,58) ; 2685 (4,70) ; 2900 (4,56) ; 3500 (3,75) ; 3685 (3,91) ; 3865-3895 (3,81) ; 4050-4090 (3,81).

XXII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2340-2370 Å (4,40) ; 2670 (4,90) ; 3600 (3,81) ; 3765 (3,98) ; 3965 (3,95).

XIII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2275-2325 Å (4,42) ; 2660 (5,05) ; 3450-3535 (3,60) ; 3835-X3865 (3,93).

L'oxydation du reste thiométhyle en méthylsulfinyle provoque un très léger déplacement du spectre vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome) et un affaiblissement des bandes. L'oxydation plus poussée en méthylsulfonyle a pour effet de ramener les bandes sensiblement aux mêmes longueurs d'ondes que celles du thioéther. D'autre part, dans l'ultra-violet lointain, le système de bandes se rapproche de celui du mésodiphénylanthracène (fig. 1).

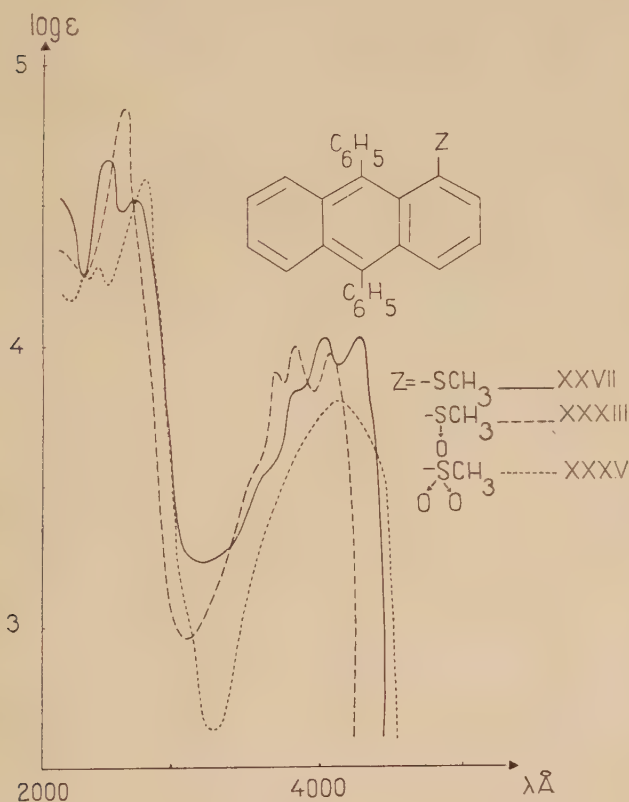


Fig. 2.

XXVII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ): 2500  $\text{\AA}$  (4,77); 2670 (4,60); 3725-3800 (3,89); 3930-3960 (4,08); 4150-4180  $\text{\AA}$  (4,06).

XXXIII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ): 2630  $\text{\AA}$  (4,96); 3630 (3,87); 3820 (4,07); 4025 (4,03).

XXXV. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ): 2400  $\text{\AA}$  (4,35); 2675 (4,69); 3980-4000 (3,84),

Quand le reste  $-\text{SCH}_3$  occupe la position  $\alpha$ , l'effet bathochrome est plus important (250 Å environ), mais le système de bandes dans le proche ultra-violet est déjà notablement affaibli. L'atténuation est beaucoup plus marquée dans le cas du sulfoxyde ; quant à la sulfone XXXV, son spectre ne présente plus l'allure anthracénique classique : les bandes se sont fondues en une seule large bande (fig. 2).

On peut penser que l'altération du spectre résulte d'une participation du groupement sulfonyle à la résonance du système anthracénique, avec expansion de l'octet du soufre <sup>(12)</sup> comme l'indiquent les formules ci-contre :

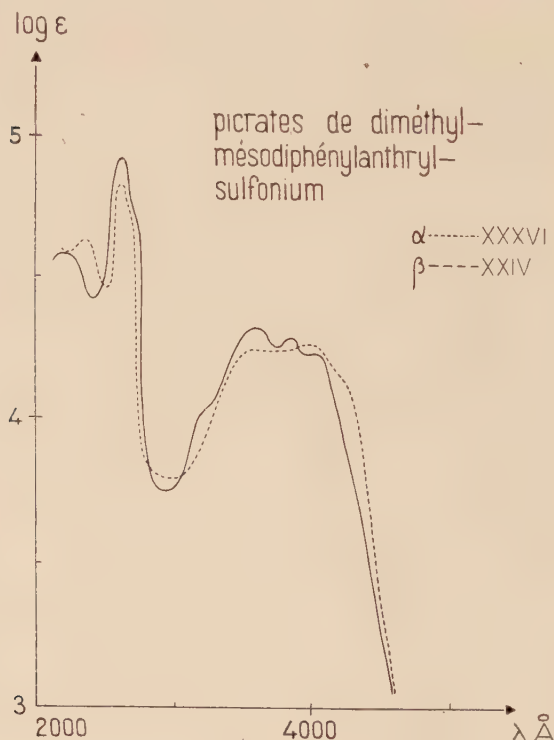
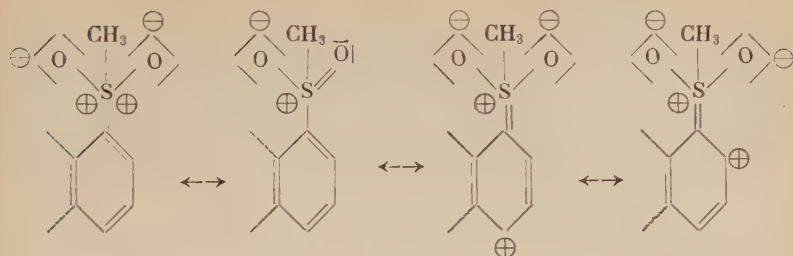


Fig. 3.

XXIV. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 285-2 300 Å (4,62) ; 2 685 (5,01) ; 3 650-3 680 (4,34) ; 3 755-3 780 (4,29) ; 4 020-4 070 (4,26).

XXXVI. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 390 Å (4,65) ; 2 675 (4,89) ; 3 610-3 675 (4,28) ; 3 910-3 975 (4,28).

<sup>(12)</sup> G. CILENTO et W. F. WALTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4669.



L'anomalie observée pour le spectre de la sulfone XXXV tendrait

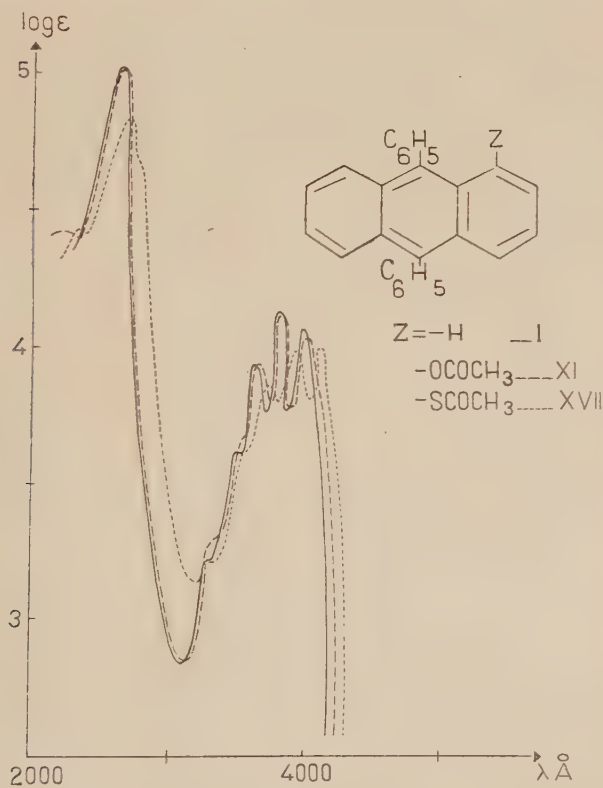


Fig. 4.

- I. —  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 2 584 Å (5,04) ; 3 370 (3,59) ; 3 530 (3,92) ; 3 715 (4,11) ; 3 920 (4,09).  
 XI. —  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 2 605 Å (5,05) ; 3 550 (3,90) ; 3 730 (4,07) ; 3 925 (4,02).  
 XVII. —  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) : 2 315-2 370 Å (4,39) ; 2 685 (4,91) ; 3 420-3 455 (3,57) ; 3 600 (3,84) ; 3 785 (4,02).

alors à prouver que le blocage des doublets libres de l'atome de soufre par oxydation n'est que partiel. Cette résonance est également possible pour la sulfone  $\beta$ , mais dans ce cas le nombre des formules limites qu'on peut écrire est moins grand et par suite, l'effet sur le spectre est peu marqué.

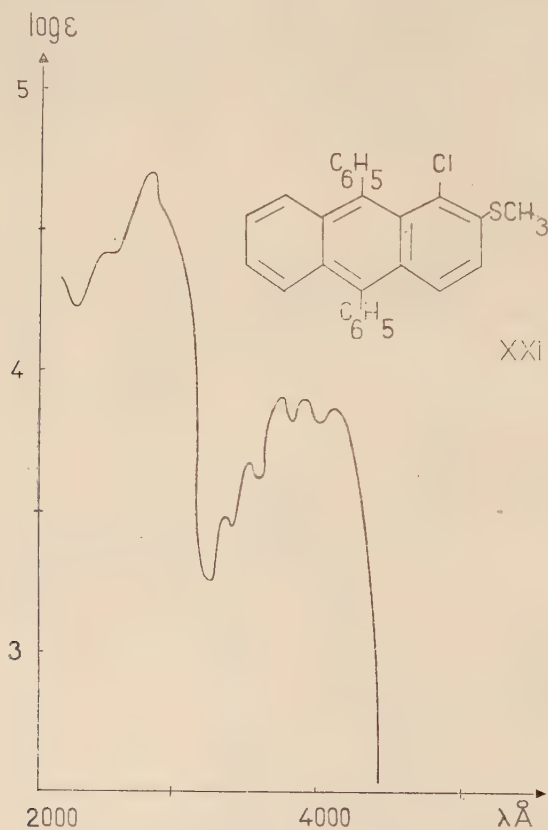


Fig. 5.

XXI. -  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2 510-2 580  $\text{\AA}$  (4,45) ; 2 760 (4,75) ; 3 375-3 435 (3,41) ; 3 760 (3,90) ; 3 975-4 000 (3,89) ; 4 180-4 210 (3,86).

La formation de dérivés sulfonium provoque également une modification du spectre. Dans le cas du picrate de diméthyl (diphényl-9.10 anthryl)-2 sulfonium, XXIV, les bandes anthracéniques sont peu accusées, et, chez le dérivé  $\alpha$ , XXXVI, elles sont encore moins marquées (fig. 3).

Par contre, les restes thioacétyle et acétoxyle, en position  $\beta$ , conser-



vent au spectre l'allure anthracénique classique ; ils exercent simplement un léger effet bathochrome (fig. 4).

Le spectre d'absorption du chloro-1 méthylthio-2 diphenyl-9.10 anthracène, XXI (résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le diquinol, XIX) possède les systèmes de bandes du diphenyl-9.10 anthracène, avec une légère modification dans l'ultra-violet lointain

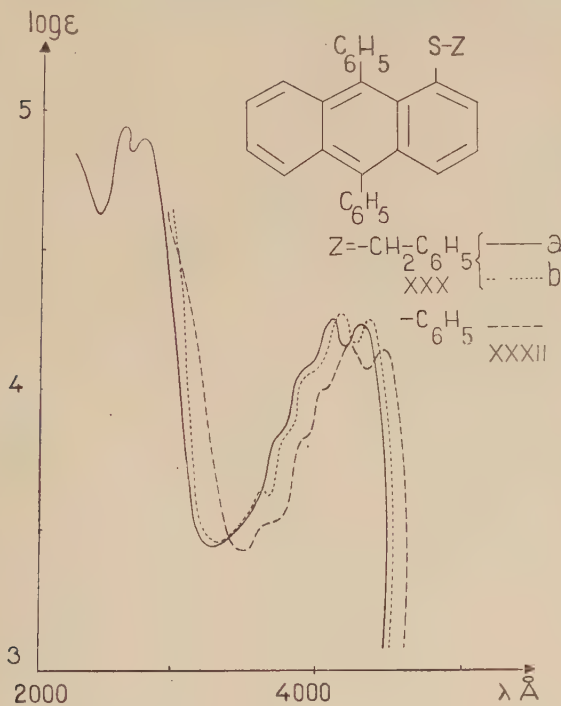


Fig. 6.

XXXa (alcool). —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2520 Å (4,73); 2655 (4,67); 3970 (4,06); 4180 (4,03).

XXXb (benzène). —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 3800-3865 Å (3,90); 4000 (4,09); 4225 (4,06).

XXXII (benzène). —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 4050 Å (3,97); 4255 (3,95).

(fig. 5). La présence de substituants sur les sommets 1 et 2 provoque dans ce cas, un effet bathochrome important (de l'ordre de 300 Å).

Les spectres d'autres alcoylthio-1 et arylthio-1 diphenyl-9.10 anthracènes ont été également déterminés. Le benzyle a le même effet que le méthyle, dont il dérive par remplacement d'un hydrogène par un phényle ; ce phényle ne peut pas participer à la méso-

mérie du système anthracénique, étant isolé de celui-ci par un atome de carbone saturé. La partie du spectre comprise dans le proche ultra-violet est pratiquement la même dans les deux cas.

Les thioéthers mésodiphénylanthracènes  $\alpha$  phénylé et benzylé ont des spectres analogues (fig. 6); le solvant employé dans ce cas est le benzène, car le phénylthio-1 diphényl-9.10 anthracène est presque insoluble dans l'alcool, solvant de choix en spectrographie. J'ai comparé à cette occasion les spectres du benzylthio-1 diphényl-9.10 anthracène dans l'alcool et le benzène; le spectre subit une transla-

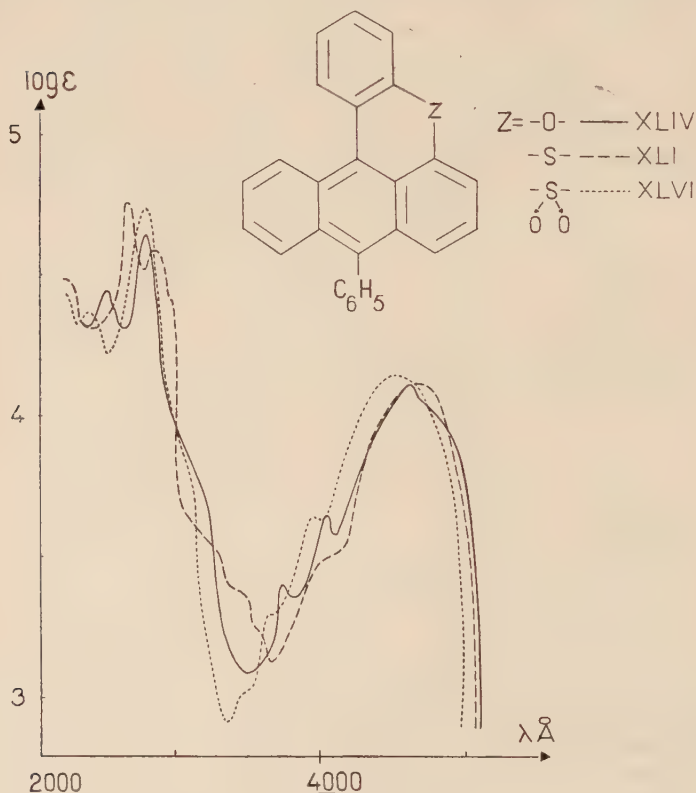


Fig. 7.

XLV. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2420 Å (4,50); 2760 (4,69); 3685 (3,39); 3875 (3,71); 4477 (4,09).

XLII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2575 Å (4,79); 2735 (4,59); 4570 (4,11).

XLVI. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2390 Å (4,41); 2735 (4,78); 3610-3675 (3,29); 3810 (3,61); 4380 (4,14).

tion de  $50 \text{ \AA}$  environ vers les grandes longueurs d'onde, en passant de l'alcool au benzène; dans ce dernier cas, la portion du spectre au-dessous de  $2800 \text{ \AA}$  n'est pas accessible en raison de l'absorption propre du solvant.

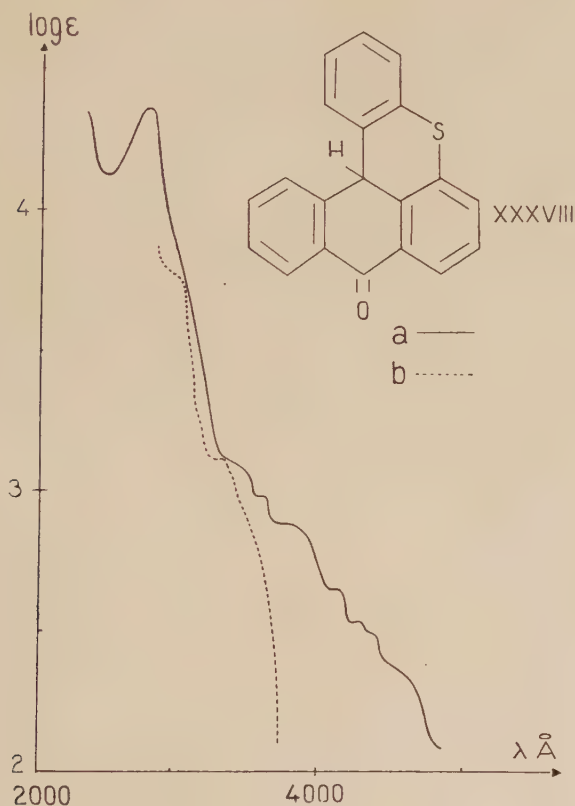


Fig. 8.

XXXVIIIa (alcool). —  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) :  $2560 \text{ \AA}$  (4,40).

XXXVIIIb (benzène). —  $\lambda_m$  ( $\log \varepsilon$ ) :  $3140\text{-}3290 \text{ \AA}$  (3,12);  $3480\text{-}3500 \text{ \AA}$  (2,76).

La cyclisation hexagonale supplémentaire, réalisée dans le coerthiène et ses dérivés, introduit dans le spectre une altération importante : les bandes caractéristiques de la structure anthracénique sont remplacées par une large bande (fig. 7).

La comparaison des spectres du phényl-10 coerthiène et phényl-10 coeroxène fait apparaître un effet bathochrome de  $100 \text{ \AA}$  environ

pour le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre. L'oxydation du phényl-10 coerthiène provoque un effet hypsochrome ; celui-ci est de 200 Å environ pour la sulfone. Il y a là une différence marquée avec le cas des thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\beta$ .

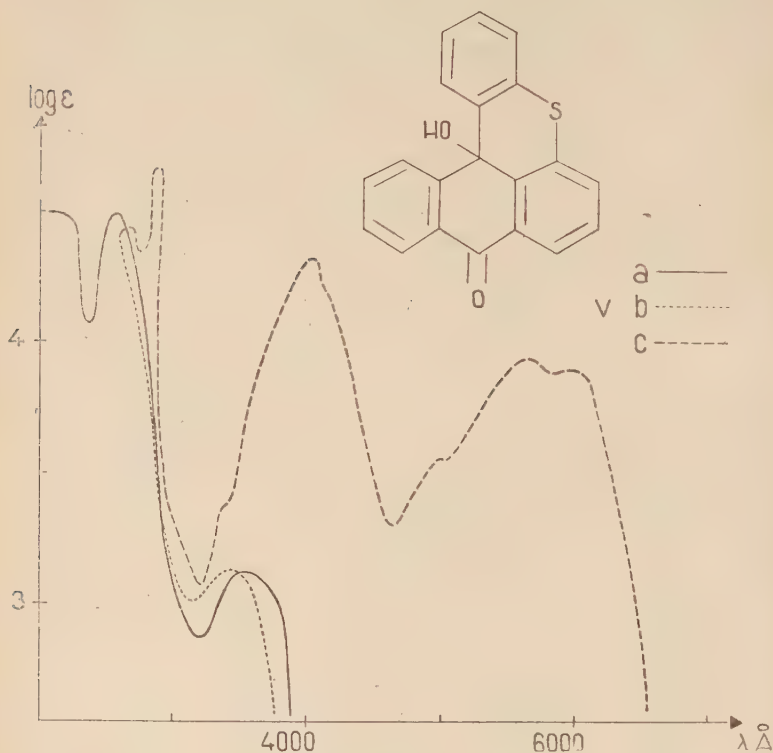


Fig. 9.

Va (alcool). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2215 Å (4,45) ; 2610 (4,45) ; 3560 (3,153).

Vb (acide acétique). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 3425-3500 Å (3,12).

Vc (acide acétique à 4 p. 100 de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2655 Å (4,42) ; 2915 (4,59) ; 4035 (4,25) ; 5600 (3,93) ; 5900 (3,88).

pour lesquels l'oxydation du thioéther en sulfone ne modifie pratiquement pas la position des bandes. En série  $\alpha$ , la comparaison entre thioéther et sulfone est beaucoup plus délicate car le spectre de cette dernière n'a plus l'allure anthracénique.

Les dérivés du coerthiène (fig. 8 et 9) ont, comme on pouvait s'y attendre, un spectre très différent de celui du coerthiène (fig. 10).

Pour la coerthione notamment, le solvant intervient; avec le benzène, on a le spectre de la forme cétonique, tandis qu'avec l'alcool, il se produit vraisemblablement une légère énoélisation responsable de la modification de la partie du spectre comprise dans l'ultra-violet proche.

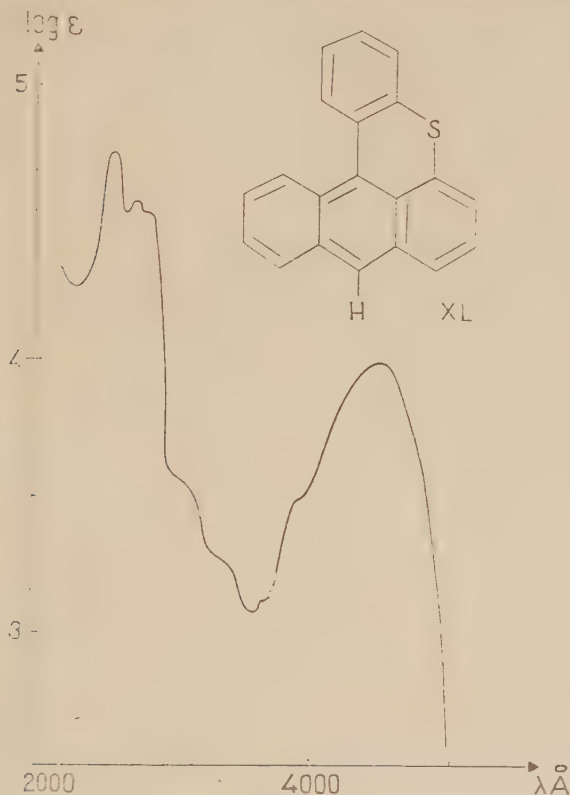


Fig. 10.

XL. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2550  $\text{\AA}$  (4,78); 2680 (4,58); 2735-2770 (4,53); 3100-3135 (3,54); 3635-3675 (3,09); 4460-4500 (3,97).

Le coerthionol et son dérivé de phénylation donnent en milieu acide une intense halochromie. Les spectres d'absorption des formes colorées de chacun de ces deux corps se ressemblent (voir fig. 9 et 11); il y a toutefois un léger effet bathochrome et un effet hyperchrome notable pour le coerthionol en milieu acide fort (ce fait est dû à la présence du carbonyle). En milieu acide fort, le spectre du diol se modifie avec le temps, par suite de l'altération de la substance.



Après avoir étudié le cas des thioéthers mésodiphénylanthracéniques  $\alpha$  et  $\beta$ , j'ai examiné celui de quelques bithioéthers, d'abord anthraquinoniques, puis mésodiphénylanthracéniques, les substituants occupant les positions 1.4. Les spectres des méthylthio-1

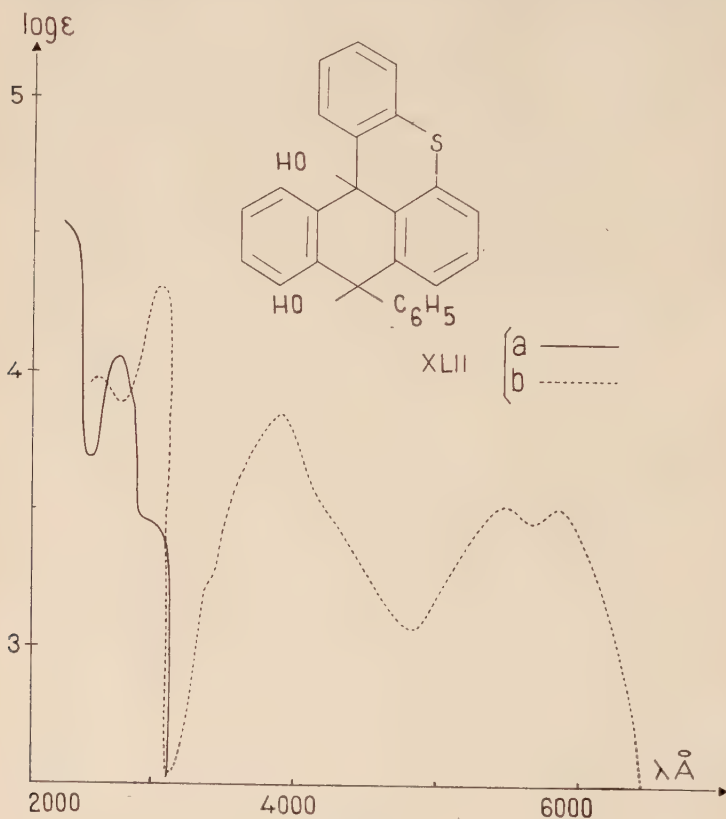


Fig. 11.

XLIIa (alcool). —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2640-2650 Å (4,07); 2900-3040 (3,47).

XLIIb (acide acétique). —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2590 Å (4,00); 2960 (4,37); 3925 (3,88); 5560 (3,50); 5700-5850 (3,48).

méthoxy-4-, bisméthylthio-1.4- et bisphénylthio-1.4 anthraquinones sont très voisins (fig. 12); le spectre de la bisméthylthio-1.4 anthraquinone n'a pu être déterminé que dans le benzène, en raison de l'insolubilité de cette quinone dans l'alcool. Les spectres d'absorption des dérivés mésodiphénylanthracéniques correspondants sont représentés sur la figure 13. Le méthylthio-1 méthoxy-4 diphényl-9.10

anthracène ne présente pas les bandes d'absorption caractéristiques de la structure anthracénique. Il en est de même pour les bisméthylthio- et bisphénylthio-1.4 diphényl-9.10 anthracènes. Ces résultats

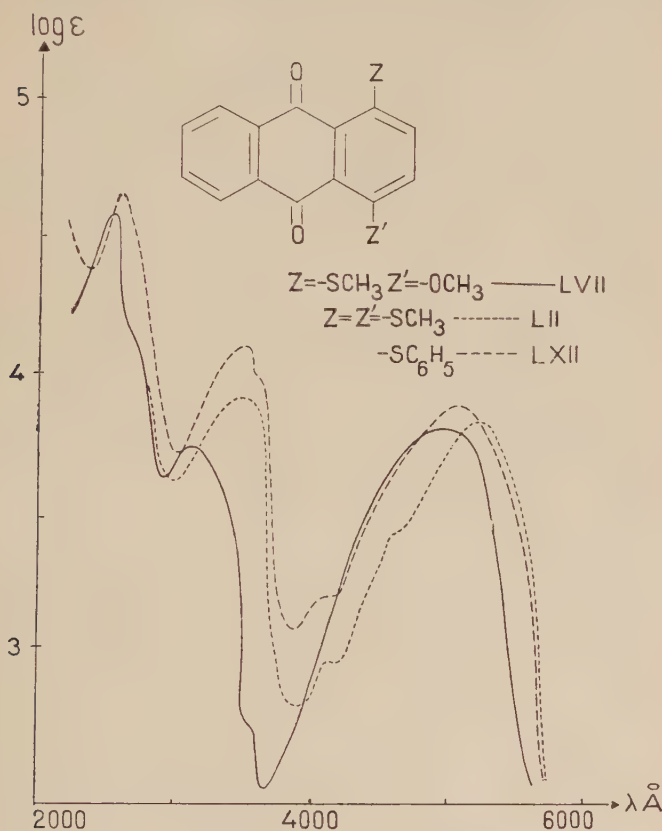


Fig. 12.

LVII (alcool). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2465 Å (4,59) ; 3060 (3,76) ; 4760-4850 (3,81).

LII (benzène). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 3390 Å (3,98) ; 5000-5090 (3,81).

LXII (alcool). —  $\lambda_m$  (log  $\epsilon$ ) : 2530 Å (4,67) ; 3375 (4,09) ; 4890-4975 (3,87).

sont à rapprocher des observations faites pour le spectre du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène <sup>(43)</sup> dans lequel les bandes de la structure anthracénique sont déjà très notablement affaiblies.

(43) A. ÉTIENNE et Y. LEPAGE, *C. R. Ac. S.*, 1953, 236, 1499.

D'autre part, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans le diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène provoque un effet bathochrome de 50 Å pour l'échange d'un seul atome et de 200 Å pour les deux.

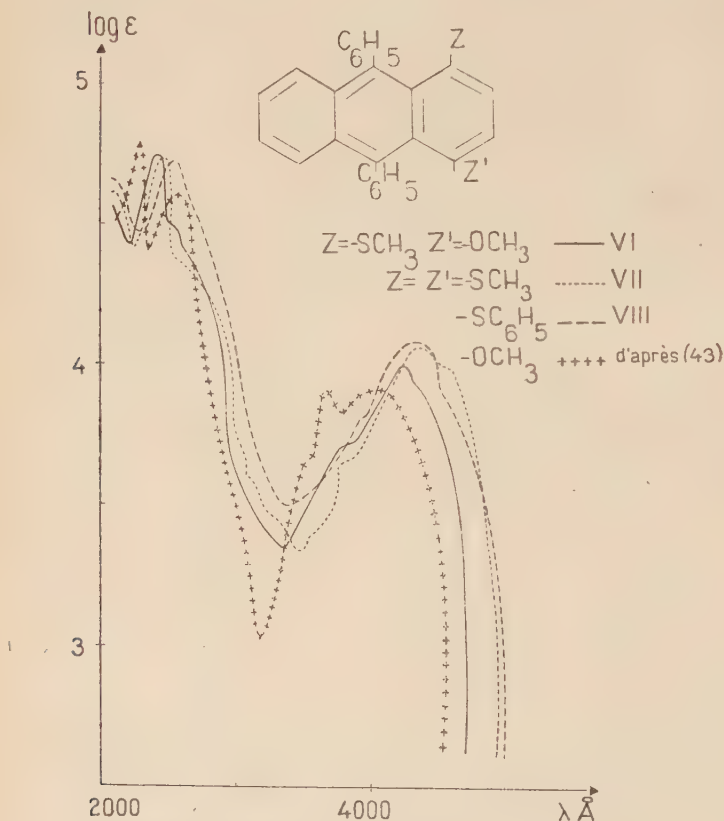


Fig. 13.

VI. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2510 Å (4,78); 3785-3850 (3,79); 4140-4180 (3,95).

VII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2570 Å (4,75); 4315-4340 (4,02).

VIII. —  $\lambda_m$  ( $\log \epsilon$ ) : 2635 Å (4,76); 3885 (3,78); 4000 (3,84); 4350 (4,06).

Des résultats précédents, on peut dégager les deux remarques générales suivantes :

— La comparaison des spectres des mésodiphénylanthracènes sul-

furés avec ceux des dérivés oxygénés correspondants fait apparaître un effet bathochrome.

— L'oxydation d'un thioéther en sulfoxyde ou en sulfone, qui se traduit par le blocage apparent de l'un ou des deux doublets libres d'électrons de l'atome de soufre, provoque un effet hypsochrome.

### Partie expérimentale.

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur Cary, et, à l'exception de quelques cas, sur des solutions éthyliques environ  $10^{-4}$  moléculaires (de l'ordre de 40 mg par litre).

*Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles,  
Laboratoire de Chimie Organique, Paris.*

---

# RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION PAR ÉLECTROLYSE IGNÉE DU GERMANIUM ET DE QUELQUES-UNS DE SES ALLIAGES BINAIRES AVEC LES MÉTAUX DE TRANSITION (\*)

PAR MARIE-JEANNE BARBIER-ANDRIEUX

## INTRODUCTION

Au cours de ses travaux sur l'électrolyse des sels oxygénés et en particulier des borates fondus, J. L. Andrieux a mis au point une méthode permettant de préparer un grand nombre de métalloïdes, de métaux, de corps composés et d'alliages (1).

Il a montré qu'à la réaction de décomposition primaire dont un bain d'électrolyse est le siège, se superposent le plus souvent des réactions secondaires de réduction et de recombinaison chimiques, qui, orientées judicieusement, constituent un véritable procédé de synthèse électrochimique.

Dans cette voie, se sont succédés les travaux de M. Dodero sur les siliciures (2), de M. Chêne sur les phosphures (3), de G. Weiss sur les composés binaires du tungstène et du molybdène (4), de E. Bonnier sur les alliages de l'aluminium avec les métaux alcalino-terreux (5), de S. Marion sur le molybdène, le chrome et leurs alliages (6), et de moi-même sur la préparation du tungstène (7).

Les recherches résumées dans ce mémoire sont basées sur les mêmes principes que les précédentes et ont pour but d'étudier la préparation du germanium et de ses alliages binaires par électro-

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 mars 1955.



lyse, soit de bains constitués par des germanates fondus, soit de bains formés d'oxyde de germanium dissous dans des sels fondus.

En compulsant les travaux relatifs au germanium et aux composés binaires du germanium, on s'aperçoit en effet que les publications consacrées à leur préparation électrolytique sont extrêmement rares. Aucune étude systématique n'a été faite dans ce domaine. A ma connaissance, l'électrolyse des germanates n'a jamais été tentée, et aucun composé binaire n'a été obtenu par électrolyse ignée.

Le sujet de travail, qui m'a été proposé par M. le Professeur J. L. Andrieux, présente un intérêt d'actualité, puisque le germanium, dont l'existence a été prévue par Mendeleeff et confirmée par Weisbach et Winkler (8), a trouvé, depuis 1940, des applications importantes dans l'équipement radioélectrique, les radars, les machines à calculer électroniques, les appareils destinés à faciliter l'audition, les résistors à pellicules, etc...

Les alliages du germanium avec les métaux de transition tels que Ni, Co ou Cr (9) ont des propriétés électriques convenant particulièrement à la construction des redresseurs du type contact. Certains germaniures des métaux de transition des groupes IV, V et VI de la classification périodique (10) sont également intéressants par leurs propriétés supraconductrices apparaissant aux basses températures.

J'ai utilisé comme matière première le bioxyde  $\text{GeO}_2$  spectroscopiquement pur fourni par la Société de la Vieille Montagne; il ne peut être question d'utiliser les halogénures ou le monoxyde, car ils sont instables ou volatils.

En étudiant les propriétés électrolytiques de l'oxyde de germanium et des germanates de sodium, j'ai tout d'abord essayé d'interpréter le mécanisme des réactions conduisant à la séparation du germanium.

Reprenant de façon systématique l'étude des germanates de sodium, j'ai cherché à mettre au point un procédé de préparation du germanium dans ces bains.

J'ai ensuite étudié la préparation du germanium par électrolyse de l'oxyde dissous dans des sels alcalins de nature variée (sels oxygénés et fluosels).

Ainsi l'étude comparative d'un grand nombre de bains m'a permis de faire un classement des méthodes de préparation électrolytique du germanium d'après leur rendement et d'après la pureté du métal qu'elles fournissent.

J'ai étendu les résultats acquis dans cette première partie à la préparation des alliages binaires du germanium avec quelques métaux de transition en électrolysant leurs composés oxygénés ou halogénés mélangés avec de l'oxyde de germanium et additionnés d'un fondant convenable.

L'exposé sera fait au cours des chapitres suivants :

*Chapitre premier.* — Méthodes générales d'expérimentation et d'analyse.

*Chapitre II.* — Préparation du germanium.

*Chapitre III.* — Préparation de quelques alliages binaires du germanium avec les métaux de transition.

Conclusions générales.

## CHAPITRE PREMIER

### Méthodes générales d'expérimentation et d'analyse.

**Dispositif expérimental.** — Les électrolyses ont été effectuées dans le four électrique mis au point par J. L. Andrieux.

Un redresseur alimente en courant continu les électrodes disposées dans l'axe de la résistance annulaire de kryptol. L'une des électrodes est constituée par un creuset de graphite pur cylindrique de 40 mm de diamètre intérieur et 50 mm de profondeur convenablement protégé à l'extérieur et relié à la source continue par une lame de fer. La seconde électrode est une baguette cylindrique de graphite pur de 18 mm de diamètre suspendue dans l'axe du creuset. La température du bain est repérée à l'aide d'un couple Platine-Platine rhodié.

**Mode opératoire de l'électrolyse.** — Le bain est fondu et les électrodes sont mises en place et reliées à la source du courant continu que l'on maintient constant. On contrôle la tension aux bornes de la cuve à intervalles de temps réguliers.

A la fin de l'essai, on retire la tige de graphite et après refroidissement du creuset, s'il a joué le rôle de cathode on en extrait la partie métallique par lessivages successifs au moyen de réactifs appropriés. Si la tige de graphite a été utilisée comme cathode, on la débarrasse de la couche de bain qui l'enrobe et on en détache la partie métallique.

**Méthode d'analyse.** — J'ai soumis chaque produit à deux examens successifs : une analyse chimique pour connaître sa composition, et une analyse par diffraction des rayons X pour préciser l'identité du produit.

A côté de la méthode classique de précipitation du sulfure transformé en oxyde, d'autres méthodes de détermination ont été proposées et sont résumées dans l'article de Kraise et Johnson (11). Parmi

celles que j'ai expérimentées (précipitation par l'acide sulfhydrique, par le sulfate de magnésium, par le tannin, titrimétrie de l'oxyde au moyen d'un hydrate alcalin en présence de mannitol), la première est celle dont les résultats sont les meilleurs. C'est pourquoi je l'ai choisie pour doser le germanium dans les échantillons obtenus au cours de la préparation du germanium et de ses alliages.

On trouve très peu de renseignements sur les méthodes de séparation du germanium et des éléments qui n'entrent pas dans la composition des minerais. En jouant sur les différences des pH de précipitation des éléments par l'acide sulfhydrique et sur la formation de complexes éventuels, j'ai pu faire face aux problèmes analytiques qui se sont posés au moyen d'un nombre réduit de manipulations.

Le germanium et la plupart des alliages que j'ai préparés s'attaquent assez bien par l'acide sulfurique ou par l'acide nitrique en concentration convenable, additionnés, s'il y a lieu, de quelques gouttes d'eau oxygénée.

Lorsque le produit reste pratiquement inattaqué par les acides, on le met en solution par fusion au carbonate sodico-potassique et reprise à l'eau de la masse fondue. Cette opération se fait alors en creuset de platine préalablement brasqué au carbonate de soude. On ajoute à la liqueur ainsi obtenue de l'acide sulfurique jusqu'à concentration 6N et on précipite le sulfure à froid par  $H_2S$  en faisant barboter le gaz pendant une demi-heure. On laisse reposer le flacon hermétiquement bouché pendant 48 heures. On filtre, lave à l'acide sulfurique 6N puis à l'alcool saturé à froid par  $H_2S$ . Le précipité séché en capsule de porcelaine et additionné de  $1/2\text{ cm}^3$  d'acide nitrique à 50 p. 100, est ensuite calciné progressivement en partant de la température ambiante jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la réaction n'est pas violente car l'utilisation d'acide nitrique dilué revient à oxyder le sulfure partiellement hydrolysé et aucune perte n'est décelable. La méthode étalonnée pour des poids de précipités allant de 5 mg à 100 mg de  $GeO_2$  m'a donné des résultats excellents. La transformation en oxyde par l'action de l'acide nitrique dilué résout donc la question de l'oxydation du sulfure d'une façon très satisfaisante.

Par contre, l'oxydation du sulfure par l'eau oxygénée (12) par simple hydrolyse (13), ou la transformation ultérieure en germanate de magnésium (14) exigent des manipulations fastidieuses si l'on veut éviter les pertes de produit.

Au point de vue des rayons X, je n'ai employé que la méthode Debye-Scherrer des diagrammes de poudre. Les clichés ont été obtenus dans une chambre de 240 mm avec les rayonnements du cuivre, du cobalt ou du chrome suivant les cas.

Pour les dépouiller, j'ai calculé l'emplacement des raies, et je l'ai

comparé avec les données cristallographiques des « Structure Reports » ou d'autres publications récentes.

Lorsque la structure n'était pas connue, j'ai fait des diagrammes de référence de composés préparés par synthèse directe.

## CHAPITRE II

### Préparation du germanium.

#### Généralités.

**Etat naturel.** — Le germanium entre dans la composition de la lithosphère à raison de 4 à 7 g par tonne ; mais il est très dispersé et sa teneur dans les minerais ne dépasse pas 7 à 8 p. 100.

L'argyrodite,  $4\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2$ , dans lequel il a été découvert, n'est guère qu'une variété minéralogique. On extrait des quantités importantes de germanium de la germanite,  $7\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{GeS}_2$ , provenant des gisements de cuivre et de plomb de Tsumeb (S.-O. Africain), et de la réniérite du Congo Belge (15).

En Grande-Bretagne, les cendres de houille et les poussières de carreaux constituent une source d'exploitation industrielle.

Aux Etats-Unis, la plus grande partie du germanium est extraite des résidus germanifères obtenus au cours du traitement des minerais de zinc du district Tri State du Missouri.

**Elaboration du métal pur.** — Les procédés de récupération du germanium, adaptés à chaque matière première, ont été abondamment décrits (16, 17).

Après attaque du minerai et élimination grossière des éléments joints au germanium, on est finalement conduit dans tous les cas à l'obtention du tétrachlorure de germanium, soit par dissolution de la masse en milieu chlorhydrique, soit par chloruration directe.

La purification du chlorure de germanium par fractionnement adiabatique à  $84^\circ\text{C}$  sépare la plus grande partie du chlorure d'arsenic moins volatil (18, 19) ;  $\text{GeCl}_4$  est ensuite hydrolysé et le bioxyde pur filtré et desséché est réduit par l'hydrogène à  $650^\circ\text{C}$ .

La pureté du métal à la sortie du four de réduction est encore bien loin d'être celle correspondant à la définition du germanium intrinsèque. En effet, des traces d'éléments d'addition peuvent avoir une influence marquée sur les propriétés semi-conductrices du germa-

nium quand leur teneur dépasse 1 pour  $10^6$ . Pour arriver à ce degré de purification, il est nécessaire d'employer des méthodes physiques dont les plus couramment utilisées sont la méthode par cristallisation progressive, ou la méthode par fusion localisée (20).

Quoi qu'il en soit, le premier stade de la préparation du germanium à partir de ses minerais conduit à l'obtention du bioxyde pur. Il est donc justifié de l'utiliser comme matière première pour la préparation électrolytique du germanium et de montrer, comme nous le verrons dans la conclusion de ce chapitre, quels avantages présente ce mode de réduction.

### Travaux antérieurs.

Le dépôt électrolytique du germanium à partir des solutions est apparemment limité à l'obtention de minces pellicules de métal en raison de la faible valeur de la surtension de l'hydrogène sur le germanium (21 à 26).

On ne trouve que peu de publications concernant la préparation électrolytique du germanium à partir de bains fondus.

Par électrolyse du bioxyde dissous dans la cryolithe ou le fluogermanate de potassium fondu, K. M. Tressler et L. M. Dennis (27) ont isolé quelques globules de germanium.

J. I. Hall et A. E. Koenig (22) électrolysent le bioxyde  $\text{GeO}_2$  dans un bain fondu de carbonate sodico-potassique; le dépôt provient de la combinaison du germanium avec le platine de la cathode.

C. G. Fink et V. M. Dokras (25) emploient la méthode que J. L. Andrieux (28) a préconisée pour la séparation d'un grand nombre de métaux et de borures. Ils ont borné leurs essais aux bains de borax additionné d'oxyde de germanium.

Les laboratoires de la Sylvania Electric Products ont tenté d'adapter le bain de borax à la production de pellicules de germanium pour le revêtement métallique.

Enfin le décapage électrolytique (29), ainsi que le polissage électrolytique du germanium dans des mélanges de chlorures ou de fluorures fondus (30), ont fait l'objet de publications récentes.

### Préparation électrolytique du germanium.

Les essais sont en général conduits à une température supérieure au point de fusion du germanium ( $958,5^\circ\text{C}$ ); le métal se rassemble sous forme de globules au fond du creuset qui sert toujours de cathode. Le germanium ne se combine pas au carbone. Ceci rend l'emploi du graphite avantageux puisqu'en aucun cas, aux tempéra-



tures inférieures à  $1200^{\circ}\text{C}$  auxquelles j'ai opéré, le métal n'est contaminé par les électrodes.

En effectuant une première série d'expériences sur l'oxyde de germanium seul ou additionné d'anhydride borique, puis sur les germanates de sodium, je me suis proposé d'étudier le comportement électrolytique de l'oxyde de germanium. Parmi ces bains, j'ai choisi ceux qui sont susceptibles de convenir à la préparation du germanium et j'ai cherché à améliorer les résultats des électrolyses en déterminant les meilleures conditions expérimentales par des essais systématiques.

Après avoir constaté que l'oxyde de germanium est soluble dans un certain nombre de sels fondus, j'ai ensuite préparé le germanium par électrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans des bains de sels oxygénés ou de fluosels alcalins. J'ai successivement envisagé l'électrolyse de bains à base de borates, silicates, phosphates, et enfin de fluosilicate, fluotitanate, cryolithe et fluoborate.

**Electrolyse de l'oxyde de germanium seul ou additionné d'anhydride borique.** — OXYDE DE GERMANIUM. — Le bioxyde de germanium fond à  $1116^{\circ}\text{C}$ . Cette température était relativement facile à atteindre avec l'appareillage dont je disposais, mais pour réduire autant que possible la consommation en oxyde, j'ai utilisé des creusets de très petites dimensions : 27 mm de diamètre et 35 mm de profondeur, et des anodes de 12 mm de diamètre.

J'ai fondu du  $\text{GeO}_2$  spectroscopiquement pur. A la température de  $1150^{\circ}\text{C}$ , le bain est encore pâteux. Comme l'anhydride borique et la silice, l'oxyde  $\text{GeO}_2$  donne des liquides très visqueux et par refroidissement des verres transparents. C'est pourquoi, on pourrait s'attendre à ce que  $\text{GeO}_2$  fondu ne soit pas conducteur. En établissant aux bornes du dispositif une différence de potentiel de 10 V, j'ai constaté qu'il passait un courant de 0,2 A.

Dans les conditions de cette expérience, l'oxyde de germanium est donc faiblement conducteur.

Cette électrolyse ne m'a pas permis d'isoler du germanium. Cependant, l'observation du passage du courant est intéressante car les propriétés électrolytiques de  $\text{GeO}_2$  ne sont pas connues et c'est la première fois qu'elles sont mises en évidence.

Pour être plus certaine que cette conductibilité n'était pas due à une erreur systématique provenant de l'appareillage, j'ai comparé la conductibilité de  $\text{GeO}_2$  à celle de  $\text{B}_2\text{O}_3$  à la même température et dans les mêmes conditions d'expérimentation ; j'ai observé que la conductibilité de ce dernier n'était pas appréciable.

J'en ai déduit une différence essentielle entre les deux oxydes : l'un,  $\text{GeO}_2$ , peut être considéré comme ionisé à température élevée, alors que l'anhydride borique ne l'est pas.

Partant des résultats de cette double expérience, j'ai pu supposer que des mélanges de  $B_2O_3$  et de  $GeO_2$  devaient donner des bains conducteurs,  $B_2O_3$  jouant le rôle de support ionisant, et le courant étant transporté par les ions  $Ge^{4+}$  tétravalents et les ions  $O^{=}$ .

En effet, j'ai constaté qu'il suffit d'ajouter à un bain d'anhydride borique des traces de  $GeO_2$  pour le rendre conducteur.

MÉLANGES D'OXYDE DE GERMANIUM ET D'ANHYDRIDE BORIQUE. — J'ai alors préparé des mélanges d'anhydride borique et de bioxyde de germanium en proportions variables. J'ai pu les électrolyser dans les conditions suivantes :

TABLEAU I

N° de l'essai	Composition du bain	I A	U V	$\theta$ °C	Durée min	Poids de métal mg
1	( $2B_2O_3$ , $GeO_2$ )	0,1	8,5	1 150	15	traces
2	( $B_2O_3$ , $2GeO_2$ )	1,5	8,5	1 150	60	200
3	( $B_2O_3$ , $GeO_2$ )	3	7	1 150	90	750

Ces bains sont très visqueux et le passage du courant est sans cesse interrompu par des effets d'anode.

Dans l'essai n° 1, l'intensité est si faible qu'il est impossible de prolonger l'électrolyse. Dans l'essai n° 2, on maintient avec peine une intensité de 1,5 A. Seul l'essai n° 3 a pu être poursuivi pendant un temps suffisamment long pour que du germanium soit séparé en quantité notable à la cathode.

Dans les trois expériences, j'ai pu extraire du germanium sous forme de globules fondus après dissolution des bains dans l'eau. J'ai obtenu un métal qui titre 99,8 p. 100.

Pour interpréter la formation du germanium, j'ai d'abord vérifié que par simple fusion des mêmes bains dans des creusets de charbon, prolongée pendant la même durée que les électrolyses précédentes, l'oxyde de germanium n'est que très faiblement réduit à la température de l'expérience par le graphite du creuset ; les quantités notables de germanium que j'ai obtenues ne peuvent provenir que d'une réaction électrolytique.

On peut donc admettre, d'après les constatations que j'ai faites dans l'électrolyse de  $GeO_2$ , que la séparation du germanium résulte d'une décharge par réaction primaire du cation germanium tétravalent.

On peut supposer également que le germanium prend naissance

par décharge d'un cation bivalent. En effet, des fumées de  $\text{GeO}_2$  apparaissent pendant l'électrolyse ; elles ne peuvent provenir que de l'oxydation à la surface du bain du sous-oxyde  $\text{GeO}$  formé par réduction de  $\text{GeO}_2$  par le charbon du creuset ou par le germanium déjà formé. Le bain contient donc  $\text{GeO}$ , qui peut être également dissocié en ions  $\text{Ge}$  bivalents mais cela ne modifie pas la conclusion : le germanium est toujours obtenu par réaction primaire.

Comme dans tous les cas la conductibilité des bains est faible, il est justifié de penser que l'ionisation des oxydes  $\text{GeO}_2$  ou  $\text{GeO}$  n'est que partielle. A l'appui de ces conclusions, on peut citer les expériences cryométriques de M. Rolin (31) sur  $\text{GeO}_2$  dissous dans la cryolithe fondue. La courbe qu'il a obtenue indique une légère ionisation de l'oxyde.

Au cours des essais précédents, j'ai constaté qu'il ne se forme pas de bore. Ceci est en accord avec les données d'enthalpies de formation à l'état standard rapportées à un atome d'oxygène des oxydes

$$(\text{GeO}_2 : \frac{-\Delta H_{298}^0}{2} = 64,2 \text{ kcal (32)}, \text{B}_2\text{O}_3 : \frac{-\Delta H_{298}^0}{3} = 115 \text{ kcal} (*)).$$

En résumé, l'électrolyse des mélanges de  $\text{GeO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  m'a permis d'obtenir du germanium en quantité notable, mais en raison des difficultés expérimentales qu'elle présente, on ne peut pas considérer qu'elle constitue une méthode de préparation.

L'intérêt de ces expériences est de mettre en lumière un mécanisme de formation du germanium par réaction primaire.

**Electrolyse des germanates de sodium seuls ou additionnés d'halogénures alcalins.** — GERMANATES DE SODIUM. — J'ai étudié ensuite l'électrolyse des germanates de sodium qui n'avait pas, à ma connaissance, été tentée auparavant. Le système  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  (33) présente de très grandes analogies avec le système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , car le rayon de l'ion  $\text{Ge}^{4+}$  (0,44 Å) est voisin de celui de  $\text{Si}^{4+}$  (0,39 Å) et les deux éléments se trouvent dans la même colonne de la classification périodique.

Les bains de germanates ont été préparés par fusion d'un mélange

---

(\*) Il faut préciser à ce sujet que j'ai utilisé dans certains cas la valeur des enthalpies de formation pour comparer la réductibilité des oxydes. Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de tracer en fonction de la température la courbe de la diminution d'énergie libre qui accompagne la réaction de formation de l'oxyde :  $\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$ . Il manque pour le calcul l'expression de la chaleur spécifique de  $\text{GeO}_2$  en fonction de la température. Mais l'enthalpie varie relativement peu avec la température et la variation d'entropie accompagnant la formation des oxydes provenant surtout de la disparition de l'oxygène gazeux est sensiblement la même pour un grand nombre d'oxydes quand elle est rapportée à 1 atome d'oxygène. Dans ces conditions, la comparaison des enthalpies de formation à l'état standard —  $\Delta H_{298}^0$  données par les tables, et rapportées à 1 atome d'oxygène, donne une idée approchée de l'ordre de réductibilité des oxydes.

d'oxyde de germanium et de carbonate de sodium dans les proportions convenables.

TABLEAU II

N° de l'essai	Composition du bain	I A	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids de métal mg
1	5GeO <sub>2</sub> , 2Na <sub>2</sub> O	10	4 à 5	1 100	60	600
2	2GeO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	10	4 à 5	1 100	60	500
3	GeO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	10	4 à 5	1 100	60	420

Les bains nos 2 et 3 répondent respectivement à la formule du digermanate fondant à 799° C et du métagermanate fondant à 1083° C. La composition du premier bain est voisine de celle de l'eutectique entre le digermanate et le tétragermanate 4GeO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O.

La quantité de produit recueilli est faible, principalement en raison de la très petite dimension des creusets : le métal séparé au fond du creuset est partiellement attaqué par l'oxygène anodique. D'autre part, dans l'essai n° 3 le germanium est en partie dissous dans le bain au fur et à mesure de sa formation.

Le germanium ainsi préparé titre à l'analyse 99,8 à 99,9 p. 100.

Ces électrolyses sont comparables à celles effectuées par M. Dodero (34) sur les silicates de soude. La tendance du sodium à s'ioniser fait que, dans ces électrolyses, c'est l'oxyde de germanium qui, comme la silice, joue le rôle de solvant ionisant, et on peut décomposer le mécanisme de l'électrolyse en deux stades : formation primaire de sodium décelable par la présence de flammes jaunes apparaissant sur la cathode, puis réduction par le sodium de l'oxyde de germanium fournissant du germanium par réaction secondaire. On retrouve le schéma proposé par J. L. Andrieux au sujet de l'électrolyse des borates.

Il faut souligner la différence existant entre le mécanisme des réactions qui donnent naissance au germanium dans l'électrolyse des mélanges B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + GeO<sub>2</sub> et celui que j'ai décrit à propos de l'électrolyse des germanates : dans le premier cas le germanium prend naissance par réaction primaire, alors que dans le second il prend naissance par réaction secondaire.

Ainsi il faut s'attendre à ce que, dans les essais de préparation du germanium à partir de bains contenant de l'oxyde de germanium ou des germanates dissous dans des sels alcalins oxygénés ou halogénés, le mécanisme de l'électrolyse soit très complexe et puisse donner lieu



à diverses interprétations. Un exemple de discussion sur le mécanisme de formation du germanium sera donné à propos de l'électrolyse des bains de borates de sodium additionnés de  $\text{GeO}_2$ .

Les quantités de métal recueillies dans l'électrolyse des germanates sont du même ordre de grandeur que celles recueillies dans l'électrolyse des mélanges  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$ , mais la conductibilité des bains de germanates est beaucoup plus grande que celle des mélanges  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$ . C'est pourquoi on peut espérer réaliser des électrolyses plus productives en faisant varier les conditions expérimentales pour améliorer le rendement.

GERMANATES DE SODIUM ADDITIONNÉS D'HALOGÉNURES ALCALINS. — Pour augmenter la fluidité des bains et abaisser leur point de fusion, j'ai ajouté au germanate de sodium un halogénure alcalin.

J'ai comparé les résultats donnés par addition de différents halogénures. Les électrolyses ont été effectuées dans des creusets de 40 mm de diamètre. Les conditions opératoires sont indiquées dans le tableau III. L'électrolyse est facile, les bains étant bons conducteurs. Mais il ne faut pas opérer au-dessus de  $1\ 000^\circ\text{C}$  car les bains deviennent instables.

TABLEAU III

N° de l'essai	Composition du bain	I A	U V	$\theta$ $^\circ\text{C}$	Durée min	Poids de métal g
1	$\text{NaCl} + 1/30(\text{GeO}_3, \text{Na}_2\text{O})$	15	2,5	1 000	60	0,3
2	$\text{LiF} + 1/30(\text{GeO}_3, \text{Li}_2\text{O})$	20	3,5	1 000	60	1,3
3	$\text{NaF} + 1/30(\text{GeO}_3, \text{Na}_2\text{O})$	20	3,5	1 000	60	1,2
4	$\text{NaF} + 1/30(2\text{GeO}_3, \text{Na}_2\text{O})$	10	2,5	1 000	60	0,5
5	$\text{NaF} + 1/4(2\text{GeO}_3, \text{Na}_2\text{O})$	20	2	1 000	90	10,4

Dans le chlorure de sodium, la quantité de métal recueillie est très faible. La médiocrité du rendement ne provient probablement pas de l'attaque du produit par le bain lui-même, puisque L. M. Dennis, K. M. Tressler et F. E. Hance (35) recommandent l'emploi du chlorure de sodium pour la purification du germanium. Il faut l'imputer plutôt à la trop grande fluidité du bain qui favorise l'entraînement des globules métalliques à sa surface où ils viennent sous forme de gouttelettes brûler au contact de l'air.

Les résultats obtenus avec le fluorure de lithium sont meilleurs ; mais il est très peu soluble dans l'eau, ce qui rend difficile la séparation du métal du bain de l'électrolyse.



Le fluorure de sodium est d'un emploi plus intéressant. Il donne les mêmes résultats que le fluorure de lithium, mais sa solubilité dans l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique permet de séparer aisément le métal. Lorsque la proportion de germanate est faible par rapport à celle du fluorure (essais nos 3 et 4), on a avantage à utiliser le métagermanate (essai n° 3) et non le digermanate (essai n° 4) dont l'électrolyse est interrompue par des effets d'anode. Au contraire lorsque le bain est concentré en oxyde, le digermanate donne de bons résultats (essai n° 5).

La confrontation des résultats donnés par les trois derniers essais montre que la quantité de produit recueillie est sensiblement dix fois plus grande lorsqu'on augmente convenablement la proportion de digermanate par rapport à celle de fluorure (essai n° 5).

Dans ce cas, le calcul du rendement de l'électrolyse, en admettant la valence 4 pour le germanium, montre qu'il atteint 51,2 p. 100, valeur satisfaisante étant données les faibles dimensions des creusets utilisés.

Je suis ainsi arrivée à un procédé nouveau de préparation du germanium, consistant à électrolyser à 1000° C le digermanate de sodium additionné de fluorure de sodium en proportion convenable. Le rendement des ampères est supérieur à 50 p. 100 et le métal que j'ai obtenu titre 99,8 p. 100.

On verra dans le chapitre III que l'application de ce procédé peut s'étendre à la préparation des alliages du germanium et des métaux de transition.

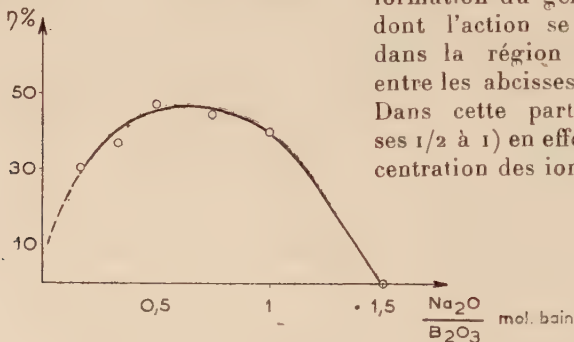
**Electrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans les sels oxygénés alcalins.** — BORATES. — Reprenant la méthode préconisée par J. L. Andrieux en 1929, C. G. Fink et V. M. Dokras (25) ont électrolysé l'oxyde de germanium dissous dans un bain de tétraborate de sodium. Ils n'ont pas étudié l'influence de l'acidité du bain, c'est-à-dire de la valeur du rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  sur le rendement.

C'est pourquoi j'ai effectué quelques essais en faisant varier le rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  du bain entre les valeurs 1/6 et 3/2 ; j'ai calculé les rendements correspondants. J'ai respecté dans ces essais les conditions de température (1 000° à 1 050° C) et de densité de courant (creusets de graphite de 38 mm de diamètre intérieur et de profondeur) indiquées par C. G. Fink et V. M. Dokras.

Seul le rapport  $\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  a été fixé à une valeur constante  $\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/10$  5 fois plus faible que celle qu'ils proposent, en raison de la quantité limitée d'oxyde dont je disposais. Ceci explique que les rendements que j'ai trouvés soient inférieurs au rendement maximum signalé par C. G. Fink et V. M. Dokras et ne peuvent lui être comparés. Pour une intensité de 15 A, la tension décroît de la valeur 4,5 V correspondant au bain le plus acide ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/6$ ) à la

valeur 1,2 V correspondant au bain le plus alcalin ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 3/2$ ). Dans tous les cas l'électrolyse est facile, la marche stable. Après refroidissement, le bain a l'aspect d'un verre transparent se dissolvant rapidement dans l'eau faiblement chlorhydrique.

J'ai représenté sur la figure 1 les variations du rendement  $\eta$  p. 100 en fonction du rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  caractérisant l'acidité du bain. La courbe comprend une première partie ascendante; entre les abscisses  $1/2$  et 1 la variation du rendement est plus lente. Le rapport  $\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  n'ayant pas changé, c'est donc que l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  fait intervenir un mécanisme, favorisant la



formation du germanium, dont l'action se stabilise dans la région comprise entre les abscisses  $1/2$  et 1. Dans cette partie (abscisses  $1/2$  à 1) en effet, la concentration des ions sodium

Fig. 1. — Variations du rendement Faraday en fonction de l'acidité du bain.

atteint une valeur suffisante pour que leur potentiel de décharge soit bas. La formation de sodium primaire est assurée avec un bon rendement. La réduction du bioxyde de germanium par le sodium naissant se fait dans les conditions optima.

Si la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  continue à croître, le rendement diminue très rapidement, car le métal est détruit par attaque chimique par le bain au fur et à mesure de sa formation. Au point d'abscisse  $3/2$ , la quantité de métal recueillie est pratiquement nulle, alors que la conduite de l'électrolyse est satisfaisante.

La chute de rendement correspondant à la diminution de l'alcalinité dans la première partie de la courbe est plus surprenante puisque l'action corrosive du bain sur le métal est faible. Il faut alors admettre que la concentration en ions Na étant insuffisante, la décharge de ces ions devient plus difficile et la réduction de l'oxyde  $\text{GeO}_2$  par réaction secondaire se fait moins bien. Au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'axe des ordonnées, on tend à retrouver les conditions de l'électrolyse du mélange  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$  avec formation de germanium par réaction primaire.

Pour des concentrations très faibles en  $\text{Na}_2\text{O}$ , le potentiel de décharge du sodium est élevé et peut devenir supérieur à celui du germanium. On peut donc imaginer, au voisinage de l'origine, une zone de formation simultanée du germanium par réaction primaire et secondaire. Dans cette région, l'anhydride borique joue le rôle de solvant ionisant non seulement vis-à-vis de l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  mais également vis-à-vis de l'oxyde  $\text{GeO}_2$ .

D'une façon générale, dans les essais de préparation du germanium et de ses alliages qui suivront, les bains, oxygénés ou non, seront suffisamment riches en ions alcalins ( $\text{Na}$  ou  $\text{Li}$ ) pour que l'on admette la formation du germanium principalement par réaction secondaire.

Dans ces expériences, la baisse de rendement est due principalement à la formation de monoxyde de germanium volatil résultant de l'action du borate fondu sur le germanium. Cette réaction, signalée par Biltz (36) se manifeste par la présence à la surface du bain de nuages blancs d'oxyde  $\text{GeO}_2$  provenant de l'oxydation du sous-oxyde.

Le métal titre 99,6 à 99,9 p. 100 de germanium et ne contient pas de bore.

L'électrolyse d'un bain de tétraborate de sodium additionné d'oxyde de germanium est particulièrement bien adaptée à la préparation du germanium. J'ai montré que les résultats sont satisfaisants lorsque l'acidité du bain utilisé reste dans le domaine limité par les valeurs 1/3 à 1 du rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ .

La possibilité d'employer des bains de borates de lithium au lieu de borate de sodium n'a pas été signalée. J'ai effectué quelques essais sur ces bains, espérant que les meilleures propriétés réductrices du lithium amélioreraient le rendement de courant.

TABLEAU IV

N° de l'essai	Composition du bain $1/10\text{GeO}_2 + \dots$	I A	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids de métal g	Ana- lyse Ge p. 100
1	$(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}) + 2/3\text{LiF}$	20	2,5	1 050	60	2,4	99,1
2	$(5\text{B}_2\text{O}_3, 2\text{Li}_2\text{O}_3) + 5/3\text{LiF}$	20	3	1 100	60	1,7	99,2
3	$(62\text{B}_2\text{O}_3, 38\text{Li}_2\text{O}_3)$	20	2,7	1 000	60	4,1	99,3

L'addition de fluorure de lithium abaisse le point de fusion des deux premiers bains. Les électrodes sont plus corrodées que dans l'électrolyse des sels de sodium.

La dissolution du bain par  $\text{HCl}$  très étendu est lente dans les deux

premiers cas ; elle laisse un résidu noir de bore amorphe à côté des globules fondus de germanium.

Le germanium recueilli est un peu moins pur que celui préparé par électrolyse dans le borate de sodium. Mais j'ai vérifié qu'il ne contient pas de bore. Cette remarque est très importante puisqu'elle conduit à conclure que le bore et le germanium obtenus à l'état naissant à 1 100° C ne s'unissent pas malgré la grande réactivité des éléments. Cependant, il n'est pas exclu qu'à des températures plus élevées la combinaison du germanium avec le bore soit possible.

Les rendements sont plus faibles que ceux de l'électrolyse des borates de sodium, car une partie du lithium est utilisée à la réduction de l'anhydride borique en bore amorphe. Ils ne sont pas améliorés par addition d'anhydride borique (essai n° 2) ce qui confirme les résultats obtenus dans les bains de borate de sodium. Dans l'essai n° 3 d'électrolyse de l'eutectique métaborate-tétraborate, j'ai obtenu un rendement bien meilleur. Il semble donc que l'addition de fluorure de lithium entraîne une perte de métal par distillation de tétrafluorure de germanium.

L'emploi de borate de lithium est donc moins avantageux que celui de borate de sodium à cause de la formation parasite de bore, et de la faible solubilité des bains dans l'eau.

*Préparation du germanium à l'état cristallisé.* — La possibilité de préparer du germanium à l'état cristallisé par électrolyse de bains fondus n'ayant pas été signalée il est intéressant d'essayer d'obtenir des cristaux de germanium en opérant à une température inférieure au point de fusion du métal (958,5° C). Dans ce but, j'ai effectué deux essais.

TABLEAU V

N° de l'essai	Composition du bain $1/10\text{GeO}_2 + \dots$	I A	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids de métal g	$\eta$ p. 100
1	$1/2(2\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O})$	15	4,5	930	60	3,8	37
2	$1/4(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}) + 1/2\text{NaCl}$	20	1,8	850	45	0,8	8

Le premier a été réalisé dans le même bain que celui qui a donné du germanium à l'état fondu avec un rendement de 47 p. 100 (essai n° 3, fig. 1), mais à la température de 930° C. Le métal, finement cristallisé, a l'aspect au microscope de courtes aiguilles dendritiques.

L'électrolyse du deuxième bain, dans lequel une addition de chlorure de sodium m'a permis d'opérer à une température plus basse, fournit, en moins grande quantité que le premier, du métal bien cristallisé titrant 99,7 p. 100 de Ge.

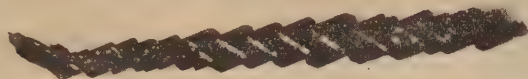


Fig. 2a. — Germanium électrolytique cristallisé.

Celui-ci se présente sous forme d'aiguilles de 1 à 2 mm de longueur, laissant apparaître au microscope un empilement de cristaux bien formés (fig. 2a). On distingue également des étoiles à trois branches (fig. 2b) réparties symétriquement autour d'un axe ternaire.

Ainsi, la préparation du germanium par électrolyse d'un bain à base de borate à une température inférieure à  $958,5^{\circ}\text{C}$  permet d'obtenir ce métal sous forme cristallisée.

Mais il faut remarquer que, comparativement aux essais donnant du germanium fondu, le rendement est plus faible. La raison en est que la poudre cristalline très dispersée autour de la cathode est plus fortement attaquée par le bain ; d'autre part la récupération totale de la quantité qui subsiste est plus difficile à effectuer que lorsque le germanium est fondu et aggloméré sous forme de globules.

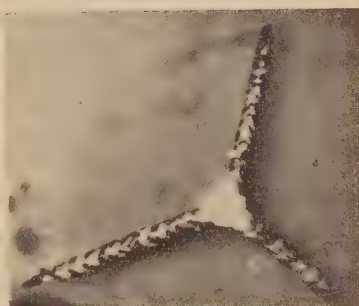


Fig. 2b.

**SILICATES.** — En raison de l'analogie de leurs propriétés et de leurs structures, les silicates forment avec les germanates des mélanges très homogènes. C'est pourquoi je me suis proposé de faire quelques essais d'électrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans les silicates. L'emploi de ces bains qui paraît intéressant à première vue n'a jamais été suggéré. Pour obtenir un rendement convenable et éviter autant que possible la formation du silicium, j'ai utilisé des bains de composition  $5\text{SiO}_2, 4\text{Na}_2\text{O}$ . Les essais ont été effectués à 15 A et sont résumés dans le tableau VI :



TABLEAU VI

N° de l'essai	Composition du bain	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids de métal g	$\eta$ p. 100	Ana- lyse Ge p. 100
1	$(5\text{SiO}_2, 4\text{Li}_2\text{O}) + 4\text{LiF} + 1/2\text{GeO}_2$	2-3	1 150	60	2	20	89,4
2	$(5\text{SiO}_2, 4\text{Li}_2\text{O}) + \text{GeO}_2$	3-5	1 170	45	6,2	82	98,7
3	$(5\text{SiO}_2, 4\text{Na}_2\text{O}) + \text{GeO}_2$	3-5	1 100	60	6,8	70	99,2
4	$(\text{B}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}) + 1/2\text{GeO}_2$	2-4	1 000	60	5,2	52	99,4

L'addition de fluorure de lithium (essai n° 1) en vue d'augmenter la fluidité du bain n'améliore pas sensiblement les conditions de marche et sa présence rend la dissolution du bain extrêmement difficile. D'autre part, la cassure bleuâtre du métal et les analyses chimique et cristallographique prouvent la présence de silicium.

A partir des bains plus chargés en oxyde et ne contenant pas de fluorure, j'ai obtenu avec d'excellents rendements du germanium d'une pureté plus grande (essais n° 2 et 3).

Le silicate de sodium est plus facile à fondre et à dissoudre dans l'eau et a l'avantage sur le silicate de lithium d'introduire moins de silicium dans le métal. Il est d'ailleurs probable, si l'on considère les analogies des propriétés du germanium et du silicium, que la présence de traces de silicium n'est pas un obstacle à toutes ses applications.

L'essai n° 4, effectué dans un bain de borosilicate dont l'existence en tant que composé fondant à  $766^\circ\text{C}$  a été signalée par G. W. Morey (37), fournit un métal plus pur. Le rendement est moins bon que dans les expériences précédentes, mais il est meilleur que dans le borate  $3\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$ . Cette remarque tend à confirmer les excellentes propriétés ionisantes de la silice.

Les silicates et les borosilicates constituent un milieu particulièrement favorable à l'obtention du germanium. Le rendement de ces électrolyses est excellent.

PHOSPHATES. — L'oxyde de germanium se dissout lentement dans les phosphates de sodium; on obtient une fusion claire en introduisant dans le bain environ 20 p. 100 en poids de  $\text{GeO}_2$ .

L'électrolyse des phosphates fondus additionnés d'oxyde de germanium n'ayant pas été étudiée, j'ai effectué des essais dans le métaphosphate et le pyrophosphate de sodium et dans leur mélange (tableau VII).

TABLEAU VII

N° de l'essai	Composition du bain	I A	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids g	Analyse Ge p. 100	Pp. 100 par diff
1	$\text{PO}_3\text{Na} + 1/5\text{GeO}_2$	15	2,5	970	60	traces	—	—
2	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 3/5\text{GeO}_2$	20	2,7	1000	60	2,5	99,4	0,6
3	$3\text{PO}_3\text{Na} + 7\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 4\text{GeO}_2$	17	2,5	970	90	4,8	98,9	1,1

Le meilleur rendement correspond à l'essai n° 3 dont la composition est analogue à celle préconisée par Shoo Tze Leo et Tsing Nang Shen (38) pour préparer le tungstène.

Les globules de germanium recueillis dans l'essai n° 2 titrent 99,4 p. 100 et le cliché Debye-Scherrer du produit ne présente pas d'autres raies que celles du germanium.

Par contre les produits des essais 1 et 3 correspondant aux bains de phosphate les plus acides, sont moins purs et leurs diagrammes traduisent la présence d'impuretés dans le métal. En effet, à côté des raies intenses du germanium, apparaissent des raies faibles semblant cadrer avec le schéma tracé par M. Zumbusch et ses collaborateurs (39) du phosphore PGe.

L'électrolyse des phosphates additionnés de bioxyde de germanium ne présente donc qu'un intérêt secondaire puisqu'une partie de l'énergie est consommée pour produire du phosphore qui se vaporise et brûle au contact de l'air à la surface du bain. D'autre part, le germanium est impur; il contient du phosphore.

**Electrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans des fluosels alcalins.** — Voici les conditions de marche de quelques essais effectués dans les fluosels qui à l'état liquide sont de bons conducteurs et dissolvent l'oxyde de germanium.

TABLEAU VIII

N° de l'essai	Composition du bain	U V	$\theta$ ° C	Durée min	Poids de métal g	Analyse Ge p. 100
1	$\text{SiF}_6\text{Na}_2 + 1/5\text{GeO}_2$	2	1 100	60	2,8	90,9
2	$\text{SiF}_6\text{Na}_2 + 2/5\text{GeO}_2$	2	1 100	60	2	99
3	$\text{TiF}_6\text{Na}_2 + 3/10\text{GeO}_2$	2	1 100	60	néant	—
4	$\text{AlF}_6\text{Na}_3 + 3/10\text{GeO}_2$	2,7	1 100	60	1,5	93,1
5	$\text{BF}_4\text{Na} + 1/10\text{GeO}_2$	5	650	45	2	97

Parmi ces bains, seul l'emploi de la cryolithe a été signalé (27).

Ces électrolyses sont faciles à conduire à 20 A, aux températures que j'ai indiquées. Mais sauf dans l'essai n° 5, ces bains sont instables et se décomposent, soit sous l'action de la chaleur, soit par hydrolyse au contact de la vapeur d'eau à la surface du bain.

Dans l'électrolyse du fluotitanate, je n'ai pratiquement recueilli ni germanium, ni titane, le rôle du sodium se bornant à faire passer le titane à l'état de  $Ti_2O_3$ .

Dans les essais 1, 2, 4, 5, j'ai obtenu du germanium impur. Les analyses chimique et roentgenographique indiquent la présence de silicium (essai n° 1) et d'aluminium (essai n° 4) dans le germanium. Dans l'essai n° 5, le produit est souillé de charbon difficile à séparer du métal après dissolution du bain dans l'eau chlorhydrique. Le germanium obtenu dans cet essai présente au microscope l'aspect d'aiguilles ou de pellicules métalliques résultant de l'agglomération des cristaux.

De ces essais, nous retiendrons la possibilité de préparer du germanium fondu dans des bains de fluosilicate de concentration suffisante en bioxyde, ou du germanium cristallisé dans des bains de fluoborate. L'emploi comme bain de la cryolithe ou du fluotitanate conduit à un échec partiel ou total.

### Conclusion.

#### Intérêt de la méthode électrolytique.

Dans une série d'électrolyses de l'oxyde de germanium seul ou additionné d'anhydride borique et des germanates de sodium, j'ai montré que la formation électrolytique du germanium résulte soit d'une décharge primaire, soit d'une réduction de l'oxyde par réaction secondaire.

En expérimentant ensuite un grand nombre de bains de compositions différentes, j'ai pu définir les meilleures conditions de préparation électrolytique du germanium.

J'ai sélectionné et groupé dans le tableau ci-dessous les essais donnant les meilleurs résultats :

TABLEAU IX

Composition des bains	Référence	$\theta$ ° C	$\eta$ p. 100	Analyse Ge p. 100
NaF + $1/4(2GeO_2, Na_2O)$	T. III, p. 11	1 000	51,2	99,8 à 99,9
(5SiO <sub>2</sub> , 4Li <sub>2</sub> O) + GeO <sub>2</sub>		1 170	82	98,7
(5SiO <sub>2</sub> , 4Na <sub>2</sub> O) + GeO <sub>2</sub>	T. VI, p. 17	1 100	70	99,2
(2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O) + $1/5GeO_2$	Fig. 1, p. 13	1 000	47	
(2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O) + $1/5GeO_2$	T. V, p. 15	930	37	99,5 à 99,7
(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O) + $1/2GeO_2$	T. VI, p. 17	1 000	52	99,4

En confrontant les résultats, il apparaît que :

— L'électrolyse du digermanate additionné de fluorure de sodium conduit à l'obtention du métal le plus pur, titrant plus de 99,8 p. 100, avec un rendement convenable ;

— L'électrolyse des silicates alcalins additionnés d'oxyde de germanium produit du germanium avec un rendement excellent, supérieur à celui de tous les autres bains. Pour diminuer la viscosité de ces bains, il est nécessaire d'opérer à une température plus élevée. D'autre part, le métal retiré contient des traces de silicium.

— Le métal provenant de l'électrolyse des borates est plus pur que celui provenant de l'électrolyse des silicates, mais le rendement est nettement inférieur (même en utilisant des bains plus chargés en  $\text{GeO}_2$  que ceux indiqués).

Ces bains de borates conviennent également à la préparation du germanium sous forme cristallisée, car ils permettent d'opérer à une température inférieure au point de fusion du germanium.

— Le borosilicate de sodium donne, en ce qui concerne le rendement et la pureté du métal, des valeurs intermédiaires entre celles que l'on obtient avec les silicates et les borates.

Les bains à base de phosphates et de fluosels que j'ai essayés ne conduisent pas à de bons résultats ; ils donnent avec des rendements médiocres du germanium impur.

Les procédés électrolytiques présentent sur le procédé de réduction par l'hydrogène l'avantage d'être d'une application plus facile grâce à la possibilité d'opérer à l'air libre. Ils peuvent aisément être rendus continus par addition de bioxyde et de fondant au cours de l'opération. On peut envisager de couler par le fond de la cuve le germanium, au fur et à mesure de sa formation, puisqu'il est obtenu à l'état liquide.

Le séjour du métal sous une couche de bain fondu, pendant l'électrolyse, constitue en soi un premier traitement de purification, si bien que la réduction électrolytique de l'oxyde permet de grouper deux opérations en une seule.

Cependant le métal retiré de ces électrolyses est, comme celui obtenu par réduction de l'oxyde par l'hydrogène, loin d'être assez pur pour les usages électroniques. Il doit être soumis aux traitements de purification par des méthodes physiques.

Il faut ajouter que la valeur du rendement et le degré de pureté du germanium sont liés à la dimension des creusets, à la concentration en bioxyde du bain, et à la pureté du fondant utilisé. En jouant sur ces différents facteurs, on peut espérer améliorer les résultats que j'ai obtenus.

## CHAPITRE III

**Préparation de quelques alliages binaires du germanium avec les métaux de transition.**

**Généralités.** — Les alliages du germanium avec les métaux de transition sont encore peu connus. La plupart des diagrammes d'état de ces alliages ne sont pas définitivement établis.

L'étude des alliages d'un élément des sous-groupes B (40) avec les métaux de transition est plus complexe que celle des alliages de deux métaux vrais. En effet, la configuration électronique et la structure cristalline des deux constituants sont différentes; de plus, pour les éléments du sous-groupe B, les forces de liaison ne possèdent plus véritablement un caractère métallique. C'est pourquoi on n'observe en général pas de larges domaines de solutions solides et on peut au contraire noter une tendance à la formation de composés chimiques définis ou de structures ordonnées.

Les structures de certains de ces composés ont fait l'objet de travaux récents; elles montrent une analogie avec celles des siliciures ou des stannures (41) correspondants.

Aucune recherche systématique sur les procédés de préparation de ces alliages n'a été entreprise. Comme l'ont montré C. G. Fink et V. M. Dokras (25), l'électrolyse de solutions aqueuses ne conduit qu'à la formation de très minces pellicules métalliques.

C'est pourquoi j'ai choisi de préparer par électrolyse ignée les alliages du germanium avec le nickel, le fer, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène. Ainsi, en étudiant les alliages du germanium avec des éléments répartis dans la période 4 pour les uns et dans le groupe VI pour les autres, j'ai pu passer en revue un grand nombre de types d'alliages que le germanium est susceptible de donner avec les métaux de transition. Il était intéressant aussi de rechercher si l'électrolyse ne permettait pas d'obtenir des composés nouveaux difficiles à préparer par synthèse directe.

Pour préparer les alliages du germanium, j'ai électrolysé les bains sélectionnés pour la préparation du germanium en introduisant l'élément d'addition sous forme d'oxyde; mais les bains convenant le mieux à l'obtention du germanium ne sont pas toujours les plus favorables à la formation de l'élément d'addition et le choix définitif du milieu résulte d'un compromis entre les différentes nécessités.

J'ai ainsi abandonné l'emploi des silicates qui ont des températures de fusion trop élevées et risquent d'introduire du silicium dans les



alliages. Restent, parmi les sels alcalins oxygénés, les borates qui donnent d'excellents résultats dans la mesure où l'on peut éviter la combinaison du bore avec le métal de transition. Dans les cas où ces bains n'apportent pas de solution satisfaisante, j'ai fait appel aux bains de germanates additionnés de fluorure de sodium, qui ont l'avantage sur les précédents de donner naissance par électrolyse à des produits ne contenant pas d'impuretés.

A la fin des essais, le creuset est immédiatement retiré du four et mis à refroidir à l'air pendant une à deux heures. Le passage de la température de préparation ( $1\,000^{\circ}$  à  $1\,200^{\circ}$  C) à la température ambiante est donc rapide. Les analyses chimique et cristallographique sont effectuées directement sur les échantillons extraits du bain sans aucun traitement thermique préalable.

La préparation de chaque série d'alliage fera l'objet d'un paragraphe particulier.

### Préparation des alliages germanium-nickel.

**Généralités.** — K. Ruttewit et G. Masing (42) ont établi, en 1940, le diagramme d'état des alliages germanium-nickel (fig. 3, p. 25), qui traduit la présence de six phases intermédiaires.

Le nickel dissout le germanium jusqu'à 10 p. 100 en atomes à l'état solide. Aucune solubilité du nickel dans le germanium n'a été décelée.

L'étude de la phase «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  » instable à la composition stœchiométrique fut reprise par F. Laves et H. Wallbaum (43) sur des alliages de composition comprise entre  $\text{Ni}_{1,70}\text{Ge}$  et  $\text{Ni}_{1,86}\text{Ge}$  stables à la température ordinaire. Ces auteurs ont montré que la structure de ces composés dérive du type  $\text{NiAs}$ . Dans les structures qui dérivent du type  $\text{NiAs}$ , le réseau des gros ions (Ge dans notre cas) se conserve; mais il peut y avoir aussi bien insertion d'atomes métalliques jusqu'à la composition  $\text{A}_2\text{B}$ , que défaut d'atomes métalliques jusqu'à la composition  $\text{A}_{0,5}\text{B}$ . Entre ces compositions limites, il existe des composés non stœchiométriques à l'intérieur d'un domaine d'homogénéité (44). Ce type de structure se retrouve dans les systèmes Fe-Ge, Co-Ge et Mn-Ge.

En 1940, H. Pfisterer et K. Schubert (45) ont précisé la structure du composé  $\text{NiGe}$ , et identifié la phase  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ .

**Analyse des produits.** — L'acide sulfurique attaque incomplètement les alliages germanium-nickel. Il faut ajouter à la solution quelques gouttes d'acide nitrique pour que cette attaque soit rapide et complète.

Sur une partie aliquote de la solution, j'ai précipité le nickel par

la diméthylglyoxime en solution alcoolique en neutralisant par l'ammoniaque suivant la méthode classique. J'ai vérifié, sur des essais préliminaires, que la présence de germanium ne gêne en rien le dosage.

Sur une autre partie aliquote de la même solution, on précipite le sulfure de germanium. On évite tout entraînement de nickel en commençant la précipitation en milieu sulfurique très acide ( $> 6 \text{ N}$ ), puis on revient à l'acidité convenable par dilution. On sature par l'acide sulfhydrique et on applique la méthode classique.

**Préparation des alliages germanium-nickel dans des bains à base de borate de sodium.** — Lorsqu'on introduit en petite quantité un mélange d'oxydes de germanium et de nickel dans un bain de borax, on obtient à  $1050^\circ \text{C}$  un liquide clair conduisant bien le courant. J'ai effectué une série de sept essais (intensité du courant :  $20 \text{ A}$  ; tension moyenne :  $5 \text{ V}$  ; durée :  $40$  à  $50 \text{ min}$ ) dans des bains dont la composition moléculaire répond à la formule générale :  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + m\text{GeO}_2 + n\text{NiO}$ . Les proportions des oxydes  $\text{GeO}_2$  et  $\text{NiO}$  varient d'un essai au suivant :  $m$  décroît de  $30/100$  à  $9/100$  tandis que  $n$  croît de  $5/100$  à  $30/100$ .

Tous les produits sont obtenus à l'état fondu sous forme de lingots métalliques. Le rendement est bon (supérieur à  $50 \text{ p. } 100$  pour l'essai n° 4 par exemple) si l'on tient compte du fait que la concentration en oxydes des bains est très faible et que les essais sont de courte durée.

On constate dans les résultats d'analyse un manque à cent qui va en augmentant jusqu'à atteindre  $4,9 \text{ p. } 100$  au fur et à mesure que la proportion de nickel dans l'alliage croît. Il est constitué par du bore, décelé par réaction qualitative.

L'examen aux rayons X m'a permis d'identifier chacun de ces produits. Les résultats sont inscrits sur la courbe (fig. 4) représentant les variations du rapport atomique  $\text{Ni/Ge}$  du produit en fonction du rapport atomique  $\text{Ni/Ge}$  du bain. On voit tout d'abord se former le germaniure  $\text{NiGe}$ . On trouve ensuite «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  » pratiquement pur, puis additionné d'une grande quantité de borure  $\text{NiB}$ . A partir du sixième échantillon, le borure  $\text{Ni}_2\text{B}$  riche en nickel apparaît à côté du borure  $\text{NiB}$  et du germaniure «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  ». Il est donc sans intérêt de poursuivre les essais de préparation d'alliages plus riches en nickel, la proportion de borure devenant de plus en plus importante.

La pente de la courbe, légèrement supérieure à l'unité, traduit le fait que l'oxyde  $\text{NiO}$  est réduit un peu plus facilement que l'oxyde  $\text{GeO}_2$ , ce qui est en accord avec les données d'enthalpie de formation des deux oxydes :

$$(\text{GeO}_2 : \frac{-\Delta H_{298}^0}{2} = 64,2 \text{ kcal ; } \quad \text{NiO} : -\Delta H_{298}^0 = 58,4 \text{ kcal/mole}).$$

L'électrolyse de bains de borax additionné de faibles proportions d'oxydes NiO et GeO<sub>2</sub> convient bien à la préparation des alliages germanium-nickel riches en germanium, mais au delà de la composition correspondant à Ni<sub>2</sub>Ge, les produits sont souillés des borures NiB et Ni<sub>2</sub>B.

La formation de borure pourrait être retardée en utilisant des bains beaucoup plus concentrés en oxydes, mais elle peut être évitée en utilisant les bains suivants.

**Préparation des alliages germanium-nickel dans des bains de germanates additionnés de fluorure de sodium.** — L'oxyde de nickel NiO dissous dans les germanates de sodium additionnés de fluorure de sodium donne des bains clairs. Selon la teneur du bain en NiO dont la présence améliore la conductibilité du milieu, j'ai ajouté plus ou moins de carbonate de sodium, le maximum correspondant à la neutralisation du bioxyde GeO<sub>2</sub> à l'état de digermanate de sodium.

J'ai effectué une série de 8 essais à 950°-1 000° C (intensité du courant : 15 A ; tension moyenne : 1,5 à 2 V). La durée des électrolyses est comprise entre 45 et 60 minutes. La composition des bains est représentée par la formule :



J'ai repris pour les paramètres  $m$  et  $n$  les mêmes valeurs que dans les essais précédents pour que les résultats soient comparables ; j'ai électrolysé deux bains de concentration plus grande en NiO dont les compositions correspondent respectivement aux valeurs 4 et 6 du rapport atomique Ni/Ge.

Certains de ces produits, les moins riches en nickel, se présentent sous la forme de lingots fondus. Les produits les plus riches en nickel dont le point de fusion est supérieur à 1 100° C, ont l'aspect de cristaux très fins agglomérés en édifices plus ou moins compacts.

Le rendement Faraday est presque aussi bon que celui des essais effectués dans le borax.

Les résultats d'analyse donnent pour chaque produit un total voisin de 100 p. 100. L'analyse cristallographique m'a permis de déceler l'existence de différents constituants dans ces alliages. L'ensemble des résultats concernant les essais effectués dans les borates et dans les germanates est reporté sur la figure 4.

Les clichés des trois premiers alliages, pauvres en nickel, présentent les raies caractéristiques du composé NiGe. Sur les clichés des deux produits suivants, apparaissent les raies de « Ni<sub>2</sub>Ge » et le système de raies du nickel ayant subi un léger déplacement systématique. A partir du produit n° 6, seul demeure l'ensemble des raies du nickel déplacées.

Les trois produits les plus riches en nickel appartiennent à la partie gauche du diagramme (fig. 3), dans laquelle K. Ruttewit et G. Masing admettent la formation d'une phase  $\alpha$ , solution solide de germanium

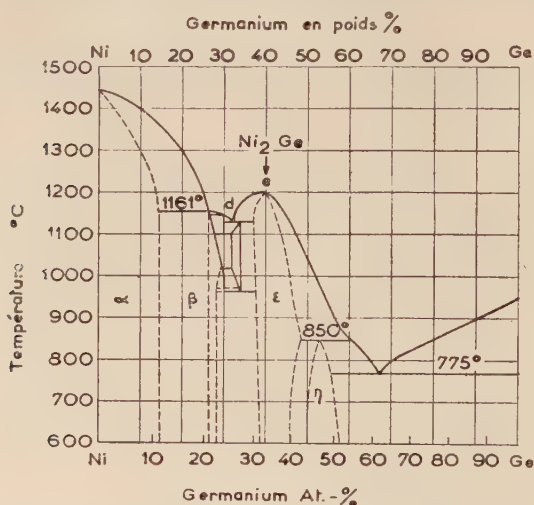


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre du système Ge-Ni.

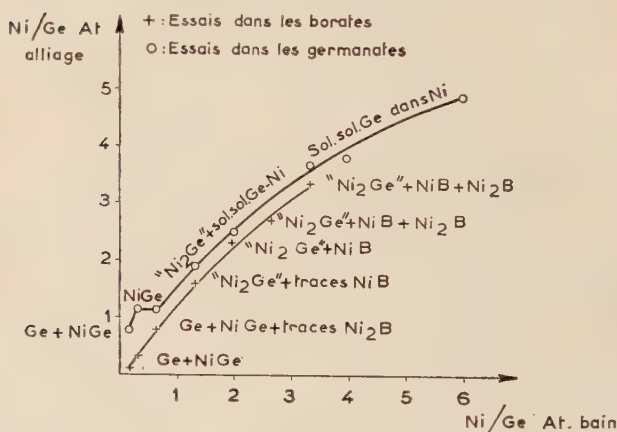


Fig. 4. — Variations de la composition des alliages Ge-Ni en fonction de la composition des bains.

dans le nickel allant jusqu'à 10 p. 100 en atomes (12 p. 100 en poids) de germanium. D'autre part, H. Pfisterer et K. Schubert signalent la présence entre 26,8 et 29 p. 100 de Ge d'une phase  $Ni_3Ge$  de structure

$\text{Cu}_3\text{Au}$ . La maille de ce composé ( $a = 3,56 \text{ kX}$ ) est très voisine de celle du nickel ( $a = 3,52 \text{ Å}$ ), et il est difficile de discerner au moyen des rayons X le nickel du composé.

Quoi qu'il en soit, la présence d'un seul système de raies sur les diagrammes de poudre des trois derniers produits, dont la composition en germanium n'atteint pas celle de  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ , autorise à les considérer comme des solutions solides de germanium dans le nickel. Toutefois, la composition en germanium de ces trois échantillons (25,2, 23,3, 20,3 p. 100) est supérieure à celle indiquée sur le diagramme comme limite de solution solide (12 p. 100 en poids de Ge).

La courbe de variations du rapport Ni/Ge atomique des alliages en fonction du rapport Ni/Ge atomique du bain, présente un palier correspondant à la formation du composé  $\text{NiGe}$ . Cette courbe à la même allure que celle relative au borax, mais elle est située légèrement au-dessus. Cela tient à ce que, comme nous l'avons vu, le germanium est obtenu avec un meilleur rendement dans le borax additionné de  $\text{GeO}_2$  que dans les germanates additionnés de fortes proportions de fluorure.

**Propriétés des alliages germanium-nickel.** — Les propriétés de ces alliages n'ont pas été décrites.

Les alliages que j'ai obtenus ont tous l'aspect métallique ; leur éclat est plus jaune que celui du germanium.

L'examen au microscope de la cassure des alliages riches en nickel (solutions solides de germanium dans le nickel) révèle la présence de cubes bien formés.

Au point de vue mécanique, les alliages riches en germanium ( $\text{NiGe} + \text{Ge}$ ) sont cassants et friables.  $\text{NiGe}$  est plus dur et moins fragile. «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  » est très dur et raye nettement le verre.

Seules les solutions solides de germanium dans le nickel sont magnétiques. Les phases «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  » et  $\text{NiGe}$  ne le sont pas.

Au point de vue chimique, j'ai constaté que l'acide nitrique étendu les attaque plus rapidement que les acides chlorhydrique ou sulfurique. L'addition d'eau oxygénée accélère la désagrégation. Le bisulfate de potassium et les agents alcalins fondus les dissolvent.

**Conclusion.** — L'électrolyse de bains de trétraborate de sodium additionné des oxydes  $\text{NiO}$  et  $\text{GeO}_2$  convient bien à la préparation des alliages germanium-nickel riches en germanium ; elle permet d'isoler les phases  $\text{NiGe}$  et «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  ». Pour les alliages à forte teneur en Ni, l'analyse chimique accuse un déficit à cent qu'un examen aux rayons X attribue à la présence des borures  $\text{NiB}$  et  $\text{Ni}_2\text{B}$ .

Le germanate de sodium additionné d'oxyde  $\text{NiO}$  et d'une forte proportion de fluorure de sodium, m'a donné d'excellents résultats.



J'ai pu dans ce milieu obtenir avec un bon rendement des échantillons d'alliages purs de toutes compositions.

Entre autres, j'ai pu isoler :

- deux échantillons de NiGe pur de la deuxième série d'essais ;
- un échantillon de « Ni<sub>3</sub>Ge » pratiquement pur de la première série d'essais ;

- trois échantillons de solution solide pure de germanium dans le nickel titrant de 20,3 à 25,2 p. 100 en poids de germanium.

Au cours de cette étude, j'ai pu en outre constater qu'entre la composition limite de solution solide proposée par Ruttewit et Masing (12 p. 100 Ge) et le pourcentage correspondant au composé Ni<sub>3</sub>Ge étudié par H. Pfisterer et K. Schubert (26,8 à 29 p. 100), existent des alliages dont la structure est celle de solutions solides de germanium dans le nickel.

### Préparation des alliages germanium-fer.

**Généralités.** — Le diagramme d'état des alliages fer-germanium (fig. 5) a été dressé par K. Ruttewit et G. Masing (42).

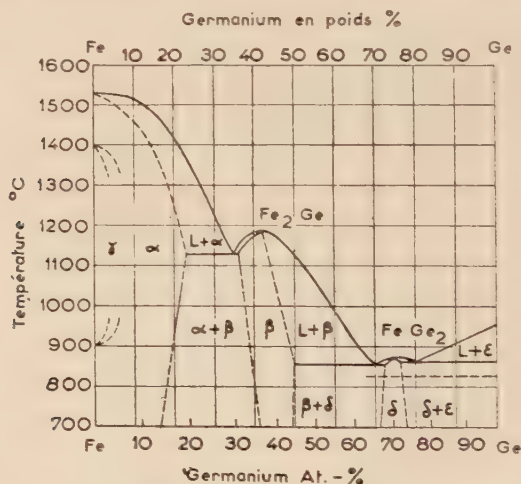


Fig. 5. — Diagramme d'équilibre du système Ge-Fe.

Le germanium forme avec le fer deux phases intermédiaires  $\beta$  et  $\delta$  au voisinage des compositions  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  et  $\text{FeGe}_2$ .

La phase  $\alpha$  est une solution solide de germanium dans le fer dont la proportion atteint environ 17,5 p. 100 en poids de germanium. Le domaine d'existence du fer  $\gamma$  a la forme, prévue par F. Wever (46), d'une boucle complètement fermée.

La structure de la phase «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » dérive, comme celle de la phase «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  », du type  $\text{NiAs}$  (43). Celle du composé  $\text{FeGe}_2$  appartient au type  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (47).

**Analyse des produits.** — Les alliages fer-germanium sont attaqués par de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acides sulfurique et nitrique.

Sur une partie aliquote de la liqueur, j'ai dosé le fer par double précipitation par l'ammoniaque puis redissolution et titration volumétrique par le bichromate de potassium.

Le germanium est dosé sur le filtrat par la méthode classique.

**Préparation des alliages germanium-fer dans des bains à base de borate de sodium.** — Les bains de borax chargés d'oxydes germanique et ferrique sont bons conducteurs du courant. L'introduction d'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans le borax provoque une effervescence due à une réduction partielle de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{FeO}$  qui se dissout dans le borax.

Voici les résultats de quelques essais effectués dans des bains à base de borate (intensité : 20 A ; tension : 2,2 à 3,2 V ; température : 970° à 1 000° C ; durée : 45 minutes) (tableau X).

TABLEAU X

N° de l'essai	Composition du bain	Poids de produit g	Analyse aux rayons X
1	$(2\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}) + 1/5\text{GeO}_2 + 1/10\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,6	« $\text{Fe}_2\text{Ge}$ » + $\text{FeGe}_2$ + $\text{Fe}_2\text{B}$
2	$(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}) + 3/50\text{GeO}_2 + 3/50\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	« $\text{Fe}_2\text{Ge}$ »
3	$(2\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}) + 1/2\text{Na}_2\text{O} + 1/4\text{GeO}_2 + 1/4\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8	« $\text{Fe}_2\text{Ge}$ »

Du premier bain, on retire des petits globules fondus plus ou moins magnétiques. Pulvérisés et triés grossièrement à l'aimant, ces produits titrent 44 p. 100 en germanium pour la partie la plus magnétique et 66 p. 100 pour la partie la moins magnétique. Ces résultats correspondent à ceux de l'examen radiocristallographique de l'ensemble qui révèle la présence de «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » et  $\text{FeGe}_2$  (en quantité plus faible); les raies supplémentaires très faibles juxtaposées à celles des deux composés sont celles du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ . La présence du bore est confirmée par l'analyse qualitative.

L'emploi du borax, additionné de petites quantités d'oxydes, conduit, comme dans le cas du nickel, à la séparation de borure à

côté de l'alliage. Ce résultat est peu surprenant car les enthalpies de formation à l'état standard rapportées à un atome d'oxygène des oxydes  $\text{NiO}$  ( $-\Delta H_{298}^0 = 58,4 \text{ kcal}$ ) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $-\frac{\Delta H_{298}^0}{3} = 65 \text{ kcal}$ ) sont peu différentes.

En ajoutant au bain du carbonate de sodium (essais n° 2 et n° 3), j'ai réussi à éviter la formation de borure, mais la quantité d'alliage recueillie devient très faible par suite de la formation de boroferrite ferreux (48).

Dans ces conditions, l'emploi de bains à base de borate ou de métaborate n'était plus justifié.

**Préparation des alliages germanium-fer dans des bains de germanates additionnés de fluorure de sodium.** — Le digermanate de sodium additionné d'oxyde ferrique et d'une forte proportion de fluorure de sodium donne un bain clair facile à électrolyser. Les conditions d'électrolyses sont les suivantes :

Température :  $100^\circ$  à  $1150^\circ \text{C}$  ; intensité du courant :  $15 \text{ A}$  ; tension :  $1,7$  à  $2,2 \text{ V}$  ; durée :  $40$  à  $50$  minutes ; la composition des bains a pour expression :  $\text{NaF} + m(2\text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O}) + n\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Onze essais ont été effectués dans ces bains, pour des valeurs de  $m$  décroissant de  $2/60$  à  $0,5/60$  et des valeurs de  $n$  croissant de  $0,12/60$  à  $4/60$ .

Les bains sont solubles dans l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. Les produits pauvres en fer sont recueillis sous forme de lingots ayant l'aspect fondu, et les alliages riches en fer sous forme d'agglomérats plus ou moins compacts.

Le rendement, meilleur que ceux trouvés dans l'électrolyse des bains à base de borate de sodium, peut atteindre  $80 \text{ p. } 100$  pour les alliages riches en fer.

Les résultats d'analyse chimique et d'examen cristallographique sont groupés sur la figure 6 (p. 30).

Le cliché de rayons X du premier alliage ( $78,3 \text{ p. } 100 \text{ Ge}$ ) contient les raies, faibles, du germanium à côté de celles caractérisant le composé  $\text{FeGe}_2$ . Le second échantillon ( $71,6 \text{ p. } 100 \text{ Ge}$ ) est constitué de  $\text{FeGe}_2$  pratiquement pur, le léger excès de fer qu'il contient étant imperceptible aux rayons X.

L'alliage suivant, dont la composition en fer et germanium est équiatomique, ne montre pas un système de raies qui lui soit spécifique, ce qui confirme l'improbabilité de l'existence d'un composé de formule  $\text{FeGe}$  ; sur le cliché, on voit apparaître, à côté des raies de  $\text{FeGe}_2$ , un système de raies plus intenses qui sont celles de la phase dite «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  ».

Le cliché du quatrième alliage a le même aspect.

Sur les diagrammes de poudre des échantillons n°s 5 et 6, on distingue uniquement les raies caractéristiques de la phase «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  ».

Le cliché de l'alliage n° 8 à 36,5 p. 100 de Ge, obtenu avec le rayonnement K $\alpha$  du cobalt, est identique à celui de l'alliage n° 7 : raies fortes de « Fe<sub>2</sub>Ge » auxquelles sont juxtaposées quatre raies supplémentaires d'intensité moyenne. Nous désignerons la phase caractérisée par ce système de raies par  $\gamma'$ .

Les échantillons n°s 7 et 8, dans lesquels apparaît cette phase, appartiennent à la région  $\alpha + \beta$  du diagramme de Ruttewit et Masing (fig. 5).

Ces raies sont peu différentes en position et en intensité de celles du fer  $\gamma$  ; on serait tenté de les considérer comme caractéristiques

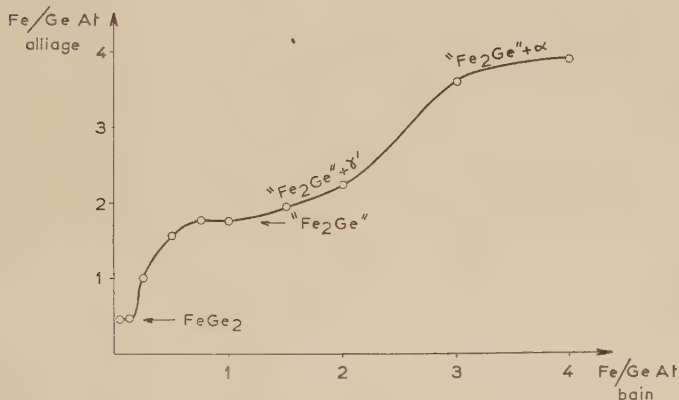


Fig. 6. — Variations de la composition des alliages Ge-Fe en fonction de la composition des bains.

d'une solution solide de germanium dans le fer  $\gamma$  mais le domaine d'homogénéité de la solution solide  $\gamma$  est très étroit et situé entre les températures 910° et 1400°C. Il est donc beaucoup plus probable qu'il s'agisse d'une surstructure du type Cu<sub>3</sub>Au, malheureusement difficile à mettre en évidence à cause de la faible différence de pouvoir diffusant du fer et du germanium. Rappelons que la structure de Ni<sub>3</sub>Ge faite par H. Pfisterer et K. Schubert (45) est du type Cu<sub>3</sub>Au. Ces auteurs ne signalent pas s'ils ont observé la présence de raies de surstructure.

Le produit n° 9 (26,3 p. 100 de Ge) est un mélange de « Fe<sub>2</sub>Ge » et de solution solide de germanium dans le fer  $\alpha$ .

Les deux derniers alliages n°s 10 et 11, n'ont pas une composition chimique homogène, probablement parce que leurs points de fusion sont très élevés (> 1300°C). Ils sont constitués principalement par une poudre cristallisée, riche en fer, de composition Fe/Ge at. = 9,81 pour l'échantillon n° 10 et Fe/Ge at. = 16,3 pour l'échantillon n° 11.

Les clichés de cette phase présentent uniquement les raies du fer  $\alpha$  notablement déplacées en raison de la dilatation de maille résultant de la dissolution du germanium dans le fer. La partie la plus riche en germanium (n° 10 : Fe/Ge at. = 3,94 ; n° 11 : Fe/Ge at. = 4,73) contient, en plus, des traces de «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  ».

Sur la courbe représentant les variations du rapport atomique Fe/Ge, se dessinent deux paliers. L'un caractérise la formation du composé  $\text{FeGe}_2$ . L'autre, plus étendu, est celui du composé «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  ».

**Propriétés des alliages germanium-fer.** — Les propriétés de ces alliages n'ont pas été décrites.

J'ai observé qu'ils ont tous une cassure métallique moins brillante que celle du germanium pur. Lorsqu'on examine celle-ci au microscope, on ne distingue pas les cristaux les uns des autres ; seules apparaissent des facettes réfléchissant plus intensément la lumière.

La résistance à l'action de l'oxygène de l'air augmente avec la teneur en germanium ; cependant, seul le germaniure  $\text{FeGe}_2$  n'est pas altéré par séjour prolongé au contact de l'air.

Tous les produits sont fragiles et l'alliage «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » est particulièrement cassant.

Le germaniure  $\text{FeGe}_2$  n'est pas magnétique, alors que «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » et les solutions solides sont fortement ferromagnétiques.

Au point de vue chimique, ces alliages résistent mal à l'action des acides : l'acide nitrique et l'eau régale même dilués les attaquent très rapidement à chaud, et lentement à froid. L'acide chlorhydrique et surtout l'acide sulfurique ont une action moins efficace. Les alliages sont attaqués énergiquement par le bisulfate de potassium fondu, et moins vivement par les carbonates alcalins fondus.

**Conclusion.** — L'électrolyse des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$  dissous dans des bains de borate de sodium fondu convient mal à l'obtention des germaniures de fer, en raison des réactions secondaires parasites qui entravent la formation du fer.

L'utilisation de digermanate de sodium additionné d'oxyde ferrique et d'une forte proportion de fluorure de sodium m'a permis de préparer des alliages de compositions variées. Les alliages riches en fer sont obtenus avec un rendement excellent.

De ces essais, j'ai retiré entre autres :

- 1° un échantillon de  $\text{FeGe}_2$  pur non magnétique ;
- 2° plusieurs échantillons de «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » dont le domaine d'existence dans ces conditions est compris dans l'intervalle de composition allant de 40 à 45 p. 100 en poids de germanium ;
- 3° des solutions solides de germanium dans le fer  $\alpha$  titrant jusqu'à 11,5 p. 100 de germanium.



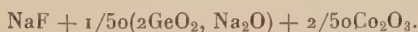
L'examen aux rayons X d'un alliage titrant 36,5 p. 100 de germanium (région  $\alpha + \beta$  du diagramme) fait apparaître, à côté des raies de «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  », un ensemble de raies supplémentaires caractérisant l'existence d'une phase nouvelle  $\gamma'$  dont la structure semble être, comme celle de  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ , du type  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Les raies se retrouvent, avec une intensité moindre, dans un échantillon à 39,9 p. 100 de germanium.

**Préparation électrolytique des alliages germanium-cobalt.** — Il est intéressant de compléter cette étude sur la préparation des alliages du germanium avec le nickel et le fer par un essai de préparation des alliages germanium-cobalt.

Quatre composés intermétalliques germanium-cobalt ont été décelés : «  $\text{Co}_2\text{Ge}$  »,  $\text{CoGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{Ge}_3$  et  $\text{CoGe}_2$  (49) (50).

La structure de la phase «  $\text{Co}_2\text{Ge}$  » dérive comme celles de «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  » et «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » du type  $\text{NiAs}$  (43).

La préparation des alliages germanium-cobalt présente les mêmes caractères que celle des alliages germanium-nickel et germanium-fer. C'est pourquoi je n'en donnerai qu'un seul exemple en utilisant un bain de digermanate de sodium contenant du sesquioxyde de cobalt additionné de fluorure de sodium dans les proportions :



Après 45 minutes d'électrolyse ( $I = 15 \text{ A}$ ,  $\theta = 1050^\circ \text{ C}$ ) on retire de cet essai 5,5 g de produit magnétique cristallisé, constitué par le composé «  $\text{Co}_2\text{Ge}$  » additionné d'un peu de cobalt cubique déformé par dissolution de germanium. L'analyse chimique indique une proportion atomique  $\text{Co/Ge} = 2,4$ .

Ces résultats sont exactement conformes à ceux trouvés dans l'essai correspondant de préparation des alliages germanium-nickel (fig. 4, 5<sup>e</sup> essai). Les enthalpies de formation des oxydes sont très voisines, ce qui justifie cette concordance.

### Préparation des alliages germanium-manganèse.

**Généralités.** — Les alliages germanium-manganèse ont été préparés par U. Zwicker, E. Jahn et K. Schubert (51) par synthèse directe.

Sur le diagramme qu'ils ont établi (fig. 7) on remarque quatre composés intermédiaires,  $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2$ .

La phase  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  (52) représente un type de surstructure du réseau  $\text{NiAs}$ .

Le manganèse, comme le fer, le nickel et le cobalt, n'est pratiquement pas soluble dans le germanium à l'état solide, bien que les rayons atomiques soient peu différents. Par contre, le germanium se dissout (jusqu'à 10 p. 100 en atomes) dans le manganèse  $\gamma$  (51) (53).

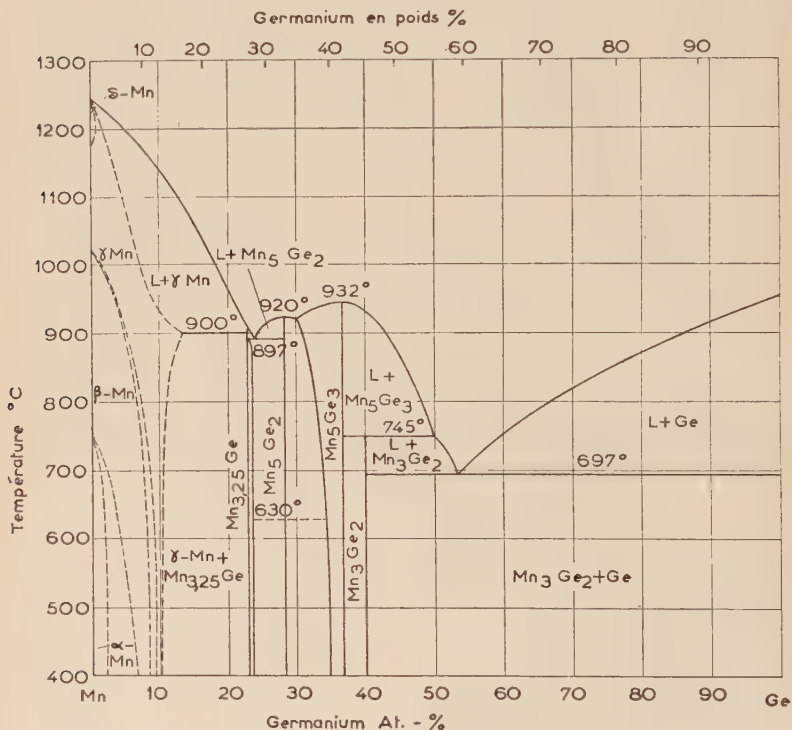


Fig. 7. — Diagramme d'équilibre du système Ge-Mn.

**Analyse des produits.** — Après une attaque sulfo-nitrique de l'échantillon, j'ai dosé le germanium par le procédé habituel. L'eau régale diluée permet une mise en solution plus rapide des produits ; dans cette liqueur, on peut précipiter le manganèse par l'ammoniaque et le doser, après redissolution, par la méthode volumétrique de Volhard, tout à fait classique. J'ai vérifié que les traces de germanium entraînées dans la précipitation par l'ammoniaque ne gênent pas le dosage.

**Préparation des alliages germanium-manganèse dans des bains à base de borate de sodium.** — J'ai tout d'abord essayé d'électrolyser un

mélange de borate de sodium et des oxydes  $\text{GeO}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dans les conditions indiquées sur le tableau XI (intensité : 20 A; tension : 5 à 5,5 V; température : 1 000° C).

Les produits obtenus sont cristallisés et fortement magnétiques.

TABLEAU XI

N° de l'essai	Composition du bain $1/3\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + \dots$	Mn/Ge at. bain	Durée min	Poids d'alliage g	Analyse chimique		
					Mn p. 100	Ge p. 100	B p. 100 par différence
1	$1/10\text{GeO}_2 + 1/70\text{Mn}_2\text{O}_3$	1,5/3	50	8	61,7	32,3	6
2	$1/20\text{GeO}_2 + 1/45\text{Mn}_2\text{O}_3$	4/3	40	6	51	40,5	8,5
3	$1/25\text{GeO}_2 + 2/45\text{Mn}_2\text{O}_3$	10/3	50	9	16,8	72,2	11

Un essai qualitatif et le déficit à cent de l'analyse chimique confirment la présence du bore en quantité importante dans les trois produits. Les trois clichés présentent, à côté des interférences du germanium, un même système de raies caractérisant un composé germanium-manganèse dont il sera question plus loin, et des raies supplémentaires attribuées au borure MnB. Il s'agit donc d'alliages ternaires.

Au cours de ces essais, le borure s'est formé en quantité beaucoup plus grande que lors de la préparation des alliages de nickel ou de fer, car, suivant la remarque faite par J. L. Andrieux (1) le manganèse à l'état naissant est susceptible, à 1 000° C, de réduire l'anhydride borique.

**Préparation des alliages germanium-manganèse dans des bains de germanates additionnés de fluorure de sodium.** — L'électrolyse de l'oxyde de manganèse dissous dans le digermanate de sodium additionné de fluorure de sodium est délicate en raison des effets d'anode qui l'accompagnent. A 1 050° C cependant, les expériences peuvent être poursuivies pendant un temps suffisant (50 à 60 min.) pour recueillir 2 à 3 g de produit. L'intensité du courant est égale à 20 A; la tension dans ces conditions est de l'ordre de 2 à 2,5 V. La composition des sept bains électrolysés est représentée par la formule :  $\text{NaF} + m(2\text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O}) + n\text{MnO}$ , dans laquelle  $m$  décroît de 1,5/30 à 0,5/30 tandis que  $n$  croît de 1/30 à 4/30.

Il faut plusieurs heures d'ébullition à l'eau légèrement chlorhy-

drique pour isoler les produits ; ceux-ci sont répartis dans la masse du bain sous forme de très petits globules fondus plus ou moins magnétiques. Ces manipulations entraînent une perte importante d'alliage.

Le rendement est d'ailleurs plus faible que celui des électrolyses faites dans le borax.

Les résultats d'analyse sont portés sur la courbe de la figure 8.

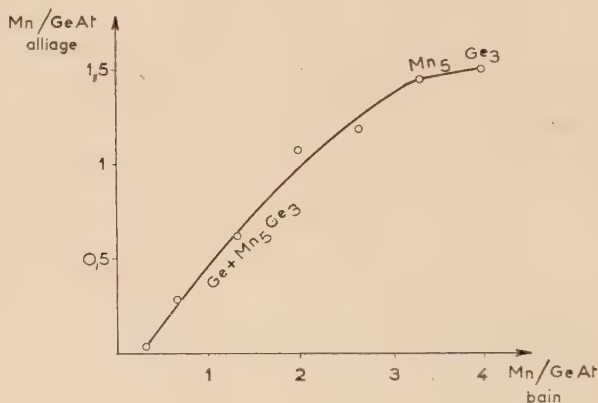


Fig. 8. — Variations de la composition des alliages Ge-Mn en fonction de la composition des bains.

Sur le cliché du produit n° 1, on ne discerne que les raies du germanium n'ayant subi aucun déplacement décelable. Les trois clichés suivants comportent, en outre, un ensemble de raies supplémentaires qui cadrent avec les données de distances réticulaires et d'intensité indiquées par L. Castelliz (52) pour le composé  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  (44,2 p. 100 de Ge en poids). Ce sont également ces raies qui figuraient sur les clichés des trois alliages préparés dans le borax.

Les clichés des deux derniers échantillons (45,7 et 44,9 p. 100 de Ge) présentent seulement ce deuxième ensemble de raies, caractérisant  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Or, d'après leur composition chimique, ces produits sont situés sur le diagramme (fig. 7) à l'intérieur du domaine de stabilité de l'ensemble  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2 + \text{Ge}$ , le dernier échantillon se plaçant sur la verticale du composé  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2$ .

Pour essayer de trouver l'explication de cette discordance, j'ai préparé les composés  $\text{Mn}_3\text{Ge}_2$  et  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  par synthèse directe sous vide à 1 200° C en ampoules de quartz scellées. Les deux ampoules ont été refroidies par paliers successifs de 1 200° à 400° C en 48 heures. Dans les conditions où j'ai opéré, les diagrammes Debye-Scherrer de

ces deux produits de synthèse ne permettent pas de les différencier l'un de l'autre. Donc rien n'autorise en réalité à affirmer que le composé préparé par électrolyse réponde à la formule  $Mn_5Ge_3$  plutôt qu'à la formule  $Mn_3Ge_2$ .

Les résultats de l'analyse chimique des deux derniers produits qui correspondent à la formule  $Mn_3Ge_2$  plutôt que  $Mn_5Ge_3$  ne peuvent pas non plus fournir de renseignement décisif, car l'écart de composition correspondant aux deux formules (46,8 et 44,2 p. 100 en poids de Ge) est faible.

Les rapports atomiques Mn/Ge des deux derniers échantillons se placent sensiblement sur un palier caractérisant la formation du composé pratiquement pur.

La pente de la courbe de variations du rapport atomique Mn/Ge de l'alliage en fonction du rapport atomique Mn/Ge dans le bain, est beaucoup plus faible que celle relative aux alliages Ge-Ni ou Ge-Fe. Ce résultat est qualitativement conforme aux données thermochimiques. L'oxyde  $MnO$  ( $-\Delta H_{298}^0 = 92,5$  kcal/mole) est plus difficile à réduire que l'oxyde  $GeO_2$  ( $-\frac{\Delta H_{298}^0}{2} = 64,2$  kcal).

**Propriétés des alliages germanium-manganèse.** — Les propriétés de ces alliages ont été rapidement décrites par U. Zwicker, E. Jahn et K. Schubert (51) à l'occasion de l'établissement du diagramme.

Au point de vue chimique, j'ai vérifié que déjà dans la région des phases  $Mn_3Ge_2 + Ge$  à teneur en manganèse encore relativement faible (0 à 53,2 p. 100) les alliages ne résistent pas aux agents chimiques. Les acides, même dilués et froids, les attaquent rapidement; la soude diluée et bouillante également. Les agents acides et alcalins fondus les dissolvent presque instantanément.

**Conclusion.** — La préparation des alliages du germanium avec le manganèse ne peut se faire dans des bains de tétraborate de sodium peu chargés en oxydes par suite de la formation de borure difficile à éviter, puisque le manganèse réduit l'anhydride borique en donnant  $MuB$ . Les produits obtenus par ce procédé sont des alliages ternaires.

L'électrolyse du digermanate de sodium additionné d'oxyde de manganèse et de fluorure de sodium m'a permis d'isoler une série d'alliages dont la composition (de 0 à 52,8 p. 100 en poids de Mn) ne sort pas des limites du domaine réservé aux phases  $Mn_3Ge_2 + Ge$ .

Le composé que l'on retrouve dans tous les échantillons, soit mêlé à du germanium, soit à l'état pur dans les deux derniers produits, présente par examen aux rayons X des raies d'interférences correspondant aux données cristallographiques relatives à  $Mn_5Ge_3$ .



**Remarque sur les alliages** Ge-Ni, Ge-Fe, Ge-Co *et* Ge-Mn. — J'ai indiqué, à l'occasion de la revue bibliographique des alliages binaires Ge-Ni, Ge-Fe, Ge-Co et Ge-Mn, la parenté existant entre ces différents systèmes, en signalant les analogies de structure. J'ai insisté particulièrement sur la présence dans chacun de ces systèmes d'une phase dont la structure dérive du type NiAs caractéristique des alliages du germanium avec ce groupe de métaux.

L'analogie existant entre les quatre systèmes binaires d'alliages que j'ai étudiés ressort une fois de plus de l'ensemble des recherches résumées dans les trois paragraphes précédents ; j'y ai en effet montré que l'on pouvait appliquer à leur préparation une méthode commune.

### Préparation des alliages germanium-chrome.

**Généralités.** — Aucun travail systématique n'a été consacré jusqu'à présent aux alliages du germanium avec le chrome.

H. J. Wallbaum (54) signale que la structure des germaniures de chrome est tout à fait comparable à celle des composés correspondants du silicium. Le composé  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ , isomorphe de  $\text{Cr}_3\text{Si}$  a une structure cubique du type «  $\text{W}\beta$  » qui a été récemment identifié comme étant un sous-oxyde de formule idéale  $\text{W}_3\text{O}$  (55).  $\text{Cr}_3\text{Ge}_2$  est isomorphe de  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  et  $\text{CrGe}$  possède, comme  $\text{CrSi}$ , une structure isotype de  $\text{FeSi}$ .

Il faut toutefois constater que l'existence d'un germaniure correspondant au siliciure  $\text{CrSi}_2$  n'a pas été signalée.

**Analyse des produits.** — Le chrome est dosé volumétriquement après attaque et oxydation perchlorique de l'alliage ; j'ai vérifié que le germanium présent dans la liqueur n'influe pas sur les résultats.

Le sulfure de germanium est précipité sur une autre prise mise en solution dans l'acide nitrique dilué.

**Préparation des alliages germanium-chrome dans des bains de bioxyde de germanium additionné de fluorure de sodium.** — Le sesquioxyde de chrome est très peu soluble dans l'anhydride borique, les borates et les sels halogénés. Les composés halogénés du chrome, tel que le fluorure  $\text{CrF}_3$ , se dissolvent beaucoup plus facilement dans les milieux oxygénés ou halogénés fondus ; il est difficile cependant d'éviter la formation d'une petite quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par oxydation du bain au contact de l'air.

Pour préparer les alliages germanium-chrome par électrolyse,

l'emploi d'un bain halogéné s'impose car l'électrolyse de bains à base de borates de sodium additionnés d'oxyde ou de fluorure de chrome conduit, dans tous les cas, à la formation de borures ou d'oxyde de chrome (6). Un mélange de fluorure de chrome et d'oxyde de germanium, additionné de fluorure de sodium, fournit un bain clair, facile à électrolyser pourvu que la densité de courant anodique soit faible. L'emploi du creuset comme anode permet de remplir cette condition, nécessaire pour éviter les effets d'anode et assurer une marche stable de l'électrolyse entre 900° et 950° C.

Le produit cathodique, colmaté par le bain, s'agglomère autour de la tige centrale en une boule que l'on pulvérise et traite par lavages successifs à l'acide nitrique très dilué pour en extraire la partie métallique.

J'ai effectué neuf essais sur des bains de composition :



les valeurs de  $m$  étant comprises entre 10/100 et 5/100 et celles de  $n$  entre 1,25/100 et 15/100. L'intensité moyenne du courant est 28 A, la tension correspondante 2 V. Les électrolyses ont été poursuivies pendant 45 à 60 minutes.

Après élimination du bain, on retire de ces essais quelques grammes de produit métallique. Seuls les alliages les plus riches en germanium ont été obtenus à l'état fondu sous forme de globules. Les autres alliages ont été séparés sous forme d'une poudre très finement cristallisée. Les pertes de produit résultant des manipulations nécessaires à leur isolement sont si importantes que l'on ne peut guère évaluer le rendement ; il semble toutefois que celui-ci atteigne au maximum 30 p. 100.

On constate que les totaux d'analyse sont compris entre 98,5 et 100. La différence à cent est constituée par de l'oxygène (provenant des traces de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  inévitablement contenues dans le produit) et d'un peu de fer dissous dans l'alliage, provenant des matières premières (fluorure de chrome).

Sur la courbe (fig. 9) figurent les résultats d'analyse chimique, et la nature des composés décelée par examen aux rayons X.

Les clichés des deux échantillons les moins riches en chrome comportent les raies, intenses, du germanium, auxquelles se juxtapose un ensemble de raies que l'on retrouve également sur le cliché de la partie fondue de l'échantillon n° 3.

Sur les trois clichés, cet ensemble de raies a le même emplacement et des intensités comparables.

De plus, dans ces produits, la maille du germanium n'a pas subi de déformation notable, ce qui laisse penser que la solubilité du chrome dans le germanium est négligeable.

Sur les diagrammes de poudre des alliages suivants, n°s 4 et 5,

apparaissent les raies du composé  $\text{CrGe}$  et des raies très faibles signalant des traces de l'un ou l'autre des constituants en excès (n° 4 :  $\text{Cr/Ge} = 0,89$  ; n° 5 :  $\text{Cr/Ge} = 1,10$ ). Les conclusions sont les mêmes pour la partie non fondue de l'alliage n° 3 qui contient beaucoup de germanium libre ( $\text{Cr/Ge} = 0,51$ ).

L'analyse chimique ( $\text{Cr/Ge} = 3,01$ ) et l'examen aux rayons X de

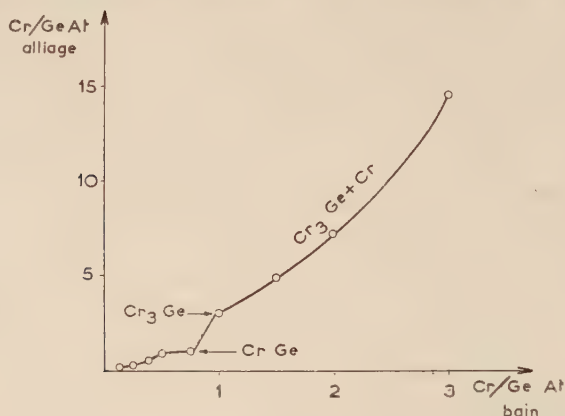


Fig. 9. — Variations de la composition des alliages Ge-Cr en fonction de la composition des bains.

l'échantillon n° 6 prouvent que l'on a affaire au germaniure cubique  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  pur.

Au delà de cette composition (échantillons n° 7, 8, 9), on retrouve le système des raies de  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  auquel s'ajoutent les raies du chrome dont l'intensité va en augmentant de l'échantillon n° 7 à l'échantillon n° 9. Les raies du chrome n'ont subi aucun déplacement apparent : le chrome ne dissout donc pas le germanium en quantité appréciable.

Le dépouillement de l'ensemble de ces clichés conduit à deux remarques : d'une part, l'absence du composé  $\text{Cr}_3\text{Ge}_2$ , d'autre part, l'apparition dans les alliages les plus riches en germanium d'un composé dont les distances réticulaires ne correspondent pas aux données publiées.

Pour élucider ces deux points, j'ai fait une série de synthèses à des températures différentes dans les conditions suivantes :

soit en ampoules vidées et scellées portées à  $1\,300^\circ\text{C}$  dans un four à résistance de Kanthal ;

soit sous hydrogène au four à résistance de platine à  $1\,500^\circ\text{C}$  ;

soit sous vide au four à induction à plus haute température.

Les raies du composé  $\text{Cr}_3\text{Ge}_2$  préparé dans ces conditions ne se

retrouvent sur aucun des clichés des produits électrolytiques; la température des électrolyses est donc trop basse ( $< 1\,000^{\circ}\text{C}$ ) pour permettre la formation de ce composé.

Des synthèses d'alliages riches en germanium répondant aux compositions  $\text{CrGe}_3$ ,  $\text{CrGe}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_3$  ont été réalisées dans les mêmes conditions.

Sur les clichés de tous ces produits figurent les raies de l'un au moins des constituants libres; d'autre part, les raies des composés formés dans ces synthèses ne cadrent pas avec l'ensemble des raies communes aux échantillons n<sup>os</sup> 1, 2 et 3 (partie fondue).

Le composé riche en germanium obtenu par électrolyse ne se forme donc pas par synthèse dans les conditions où j'ai opéré. Ceci s'explique par la très grande différence des points de fusion des deux éléments ( $\text{Cr}$  :  $1\,860^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Ge}$  :  $958,5^{\circ}\text{C}$ ) : leur union directe est difficile alors que la synthèse se réalise aisément au cours d'une électrolyse dans laquelle les deux éléments sont mis en présence à l'état naissant. J'ai vérifié que les raies de ces produits électrolytiques ne coïncident pas non plus avec celles des clichés des synthèses de  $\text{Cr}_3\text{Ge}_2$ .

On peut donc conclure que par électrolyse on prépare un germaniure de chrome nouveau, dont il est impossible de préciser la formule actuellement mais qui est plus riche en germanium que les composés connus.

On remarque que la courbe présente un palier correspondant à l'apparition du composé  $\text{CrGe}$ . L'apparition de  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  est signalée par un simple changement de pente. On constate que le rapport atomique  $\text{Cr}/\text{Ge}$  croît beaucoup plus vite dans l'alliage que dans le bain. La pente de la courbe est bien supérieure à celle des courbes rencontrées dans les autres paragraphes lors de la préparation des alliages à partir des deux oxydes.

Il est probable que ces composés se forment principalement par réaction secondaire, c'est-à-dire par réduction simultanée de  $\text{GeO}_2$  et  $\text{CrF}_3$  par le sodium séparé par réaction primaire. La comparaison des enthalpies à l'état standard rapportées à une valence :

$$\left( \begin{array}{ll} -\frac{\Delta H_{298}^0}{3} \text{CrF}_3 = 88,7 \text{ kcal;} & -\Delta H_{298}^0 \text{NaF} = 133 \text{ kcal;} \\ -\frac{\Delta H_{298}^0}{4} \text{GeO}_2 = 32,1 \text{ kcal;} & -\frac{\Delta H_{298}^0}{2} \text{Na}_2\text{O} = 51,4 \text{ kcal} \end{array} \right)$$

montre que le sodium est un meilleur réducteur du fluorure de chrome que du bioxyde de germanium, ce qui justifie la richesse en chrome des alliages.

**Propriétés des alliages germanium-chrome.** — J'ai étudié quelques propriétés des alliages germanium-chrome.

Ces alliages ont l'aspect métallique.

Ils sont attaqués rapidement par l'acide chlorhydrique dilué et chaud ; ils se dissolvent dans les acides sulfurique et nitrique d'autant plus lentement qu'ils sont plus riches en chrome. Les solutions de soude les attaquent lentement ; cette attaque est accélérée par une addition d'eau oxygénée. Enfin, les germaniures de chrome se dissolvent rapidement et complètement dans les agents fondus pourvu qu'ils soient oxydants.

**Conclusion.** — L'usage d'un bain de borax pour la préparation des alliages germanium-chrome étant à rejeter, j'ai employé le fluorure de sodium dans lequel le fluorure de chrome se dissout bien. J'ai électrolysé le mélange de ces deux fluorures additionné de bioxyde de germanium sous une forte densité de courant cathodique. Dans ces conditions, j'ai obtenu des alliages dont la teneur en chrome varie de 6,2 à 90 p. 100.

Parmi ceux-ci on peut retenir :

— deux échantillons du germaniure  $\text{CrGe}$  ;

— un échantillon du composé  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  pur.

L'examen aux rayons X permet de déceler l'apparition d'un nouveau germaniure de chrome, plus riche en germanium que ceux signalés jusqu'à présent.

### Préparation des alliages germanium-molybdène et germanium-tungstène.

**Généralités.** — La première référence que l'on trouve sur l'existence des composés germanium-molybdène est celle de H. J. Wallbaum (54).

L'ensemble des travaux de A. W. Searcy et R. J. Peavler (56, 57), permet de conclure que les siliciures et les germaniures de molybdène sont liés par des caractères structuraux communs.

Les composés de formule  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ , la forme  $\beta$  (haute température) de  $\text{MoGe}_2$  et  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$  sont isostructuraux des siliciures de molybdène de même formule. Par contre, il existe un germaniure de formule  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$  alors que le siliciure correspondant n'est pas connu. La structure de cette dernière phase, ainsi que celle de la forme  $\alpha$  (basse température) de  $\text{MoGe}_2$  n'est pas établie, mais les auteurs ont publié la liste des distances réticulaires et des intensités de raies caractérisant ces composés.

Il existe entre les composés du germanium avec le molybdène et le chrome, voisins dans la classification périodique, des analogies de structure qui se traduisent par la présence des composés  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ , isomorphes les uns des autres et isomorphes des siliciures correspondants ; leur structure est celle du tungstène  $\beta$  ( $\text{W}_3\text{O}$ ).



**Analyse des produits.** — La séparation du germanium et du molybdène est un problème délicat en raison des propriétés analytiques voisines de ces deux éléments.

Pour doser le germanium, j'ai utilisé la méthode de précipitation du sulfure de molybdène en milieu oxalique ; après filtration du sulfure de molybdène, on régénère le germanium à partir du complexe germani-oxalique en traitant le filtrat par l'acide sulfurique chaud et en précipitant le sulfure  $\text{GeS}_2$  par la méthode classique.

La précision obtenue pour le dosage du germanium par cette méthode ne dépasse pas 1 p. 100.

Pour doser le molybdène, j'ai préféré le précipiter sous forme de molybdate de plomb, méthode rapide et très précise. Mais il m'a fallu mettre au point un mode opératoire convenable pour adapter cette méthode au dosage du molybdène en présence de germanium. Une série d'essais analytiques préliminaires m'a conduite aux remarques suivantes :

— Dans les conditions requises pour la précipitation du molybdène, l'acétate de plomb ne précipite pas le germanium.

— Si l'on attaque un mélange taré de germanium et de molybdène métalliques par l'acide nitrique et que l'on ajoute à la solution, dans les conditions convenables, de l'acétate de plomb, le molybdène précipite sans entraîner de germanium, mais une grande partie du molybdène reste en solution. Les résultats trouvés sont faibles car la précipitation du molybdate de plomb se fait précisément dans les limites de pH (3,5 à 5,4) qui conditionnent la formation du complexe germano-11-molybdique (58).

L'étude de l'influence possible de différents facteurs sur la formation du complexe m'a permis de remarquer qu'une insolubilisation des oxydes après attaque nitrique évite la formation de complexe lors de la précipitation du molybdate de plomb.

Les opérations successives à réaliser sont donc :

- attaque du produit par  $\text{NO}_3\text{H}$  dilué additionné ou non de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;
- évaporation de la liqueur au bain de sable jusqu'à cessation des vapeurs nitreuses ;
- mise en solution par l'eau bouillante additionnée de soude et d'eau oxygénée ;
- précipitation du molybdate de plomb par la méthode habituelle en milieu chlorhydrique avec tampon acétique.

Cette méthode rapide et simple, que j'ai étalonnée sur des mélanges de germanium et de molybdène métalliques en proportions variées, fournit, sans prendre de précautions particulières, des résultats appro-

chés à 0,5 p. 100 près, même pour des produits ayant un titre élevé en germanium.

**Préparation des alliages germanium-molybdène dans des bains à base de borate ou de germanate additionné de fluorure de sodium.** — L'anhydride molybdique que j'ai utilisé dans les essais se dissout facilement dans un grand nombre de solvants oxygénés ou halogénés.

Au cours d'un premier essai d'électrolyse à 1 000° C d'un bain de composition  $B_2O_7Na_2 + 3/20(GeO_2, Na_2O) + 3/20MoO_3$  à 20 A (tension moyenne : 2,7 V) prolongé pendant 45 minutes, j'ai obtenu, à côté du composé  $MoGe_2$ , le plus riche en germanium, du germanium libre en excès et le borure  $Mo_2B_5$  en petite quantité.

Ce résultat est comparable à ceux obtenus dans les essais correspondants des chapitres précédents; l'enthalpie de formation à l'état standard rapportée à un atome d'oxygène de  $MoO_3$  ( $-\frac{\Delta H_{298}^\circ}{3} = 60,5 \text{ kcal}$ ) est d'ailleurs peu différente de celle des oxydes  $NiO$  ou  $Fe_2O_3$  prise dans les mêmes conditions.

En utilisant un bain de métaborate additionné d'anhydride molybdique et d'oxyde de germanium, on réussit à éviter presque complètement la formation de borure. En effet, la réaction de Sainte-Claire-Deville et Wöhler conduisant à la formation simultanée de métaborate et de bore par réduction de l'anhydride borique au moyen du sodium n'a pratiquement plus lieu, le bain étant trop alcalin.

J'ai employé soit du métaborate de sodium fondant à 966° C préparé par fusion d'un mélange de tétraborate et de carbonate de sodium, soit du métaborate de lithium fondant entre 750° et 800° C obtenu par fusion simultanée d'anhydride borique et de carbonate de lithium. Ces milieux conviennent parfaitement, nous l'avons vu (fig. 1, p. 13; tableau IV, p. 14) à la préparation du germanium. L'introduction du carbonate produit une effervescence temporaire dont on attend la cessation pour commencer l'électrolyse.

L'avantage de l'emploi des sels de lithium sur celui des sels de sodium est de conduire à un meilleur rendement, à cause de la plus grande réactivité du lithium. Les produits retirés de ces bains contiennent un peu de borure que l'on peut éliminer facilement par simple lévigation.

La formation de borures devient de plus en plus importante à mesure que les bains s'appauvrissent en  $MoO_3$ . C'est pourquoi j'ai répété les premiers essais, dont le rapport atomique  $Mo/Ge$  est le plus petit, dans un bain de digermanate de sodium et d'anhydride molybdique additionné de fluorure de sodium.

Voici les résultats de l'ensemble de ces essais effectués à 1 000-1 050° C (intensité : 20 A ; tension : 1,7 à 2,8 V ; durée : 45 à 60 minutes).

TABLEAU XII

No de l'essai	Composition du bain	Mo/Ge at. bain	Poids d'al- liage g	Analyse chimique		Mo/Ge at. alliage
				Mo p. 100	Ge p. 100	
	$3/2\text{NaF} + 1/20(2\text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O}) \dots$					
1	$\dots + 0,5/120\text{MoO}_3$	0,04	1,5	7,7	91,5	0,06
2	$\dots + 1/120\text{MoO}_3$	0,08	2	17,2	81,8	0,15
3	$\dots + 1/60\text{MoO}_3$	0,16	2,5	31,6	67,3	0,35
	$2/3(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O}) \dots$					
4	$\dots + 1/10\text{GeO}_2 + 1/120\text{MoO}_3$	0,08	3,5	37,3	61,7	0,46
5	$\dots + 1/10\text{GeO}_2 + 1/60\text{MoO}_3$	0,16	3,8	30,4	60,2	0,49
6	$\dots + 1/10\text{GeO}_2 + 1/40\text{MoO}_3$	0,25	3,8	50,8	48,1	0,80
7	$\dots + 1/10\text{GeO}_2 + 1/30\text{MoO}_3$	0,33	5,8	59,3	40	1,12
8	$\dots + 1/10\text{GeO}_2 + 2/30\text{MoO}_3$	0,66	7	61,5	37,5	1,24
9	$\dots + 9/100\text{GeO}_2 + 12/100\text{MoO}_3$	1,33	9	66	33,4	1,49
	$2/3 \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}) \dots$					
10	$\dots + 1/20\text{GeO}_2 + 1/10\text{MoO}_3$	2	6,5	79,3	20,1	2,98
11	$\dots + 1/30\text{GeO}_2 + 1/9\text{MoO}_3$	3,33	7	79,8	20	3,02
12	$\dots + 1/40\text{GeO}_2 + 7/50\text{MoO}_3$	4,66	9	79,1	18,3	3,26
13	$\dots + 1/50\text{GeO}_2 + 6/50\text{MoO}_3$	6	10	77,1	14,5	4,02

Après dissolution du bain dans l'eau chlorhydrique, on recueille une poudre métallique cristallisée dont l'aspect varie avec la teneur en molybdène. Seuls, les deux premiers échantillons (nos 1 et 2) les plus riches en germanium sont agglomérés sous forme de globules d'apparence spongieuse.

Les rendements de ces électrolyses sont bons pour les alliages riches en molybdène (54 p. 100 pour l'essai n° 7 par exemple), moins bons pour les alliages pauvres en molybdène (à peine 40 p. 100 pour l'essai n° 4 par exemple). J'ai vérifié que le rendement de la préparation du molybdène dans les métaborates est supérieur à celui de la préparation du germanium dans ces mêmes bains. Au contraire, le rendement de la préparation du molybdène dans le fluorure de sodium est mauvais, puisque pour un même rapport atomique Mo/Ge du bain, le titre en molybdène des alliages est beaucoup plus faible dans ces bains que dans le métaborate de sodium.

Les résultats des examens cristallographiques figurent sur la courbe (fig. 10). Les échantillons, dont le titre est le plus faible en

molybdène, contiennent l'un des deux composés les plus riches en germanium ( $\text{MoGe}_2$  ou  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$ ).

Le composé  $\text{MoGe}_2$  est obtenu sous la forme  $\alpha$  (basse température).

La présence dans les deux premiers produits du composé  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$  se justifie par la remarque de A. W. Searcy et R. J. Peavler : à  $1095^\circ\text{C} \pm 20$ ,  $\alpha\text{MoGe}_2$  se décompose en  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3 + \text{Ge}$  liquide. Dans les conditions d'expérience et de refroidissement que j'ai définies, la forme  $\alpha$  de  $\text{MoGe}_2$  devient stable à la température ordinaire pour des concentrations plus grandes en molybdène (essais nos 3, 4, 5).

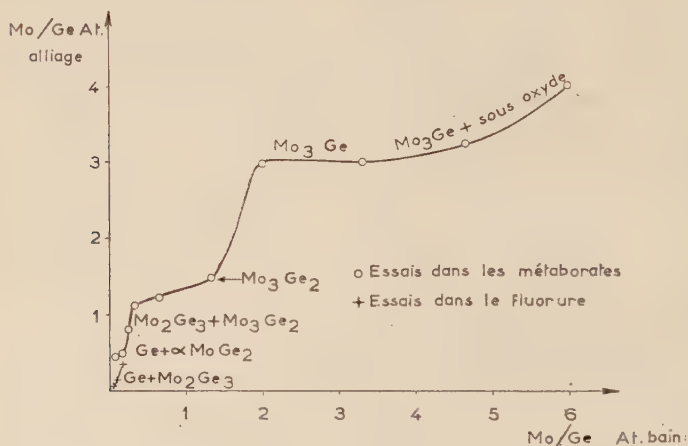


Fig. 10. — Variations de la composition des alliages Ge-Mo en fonction de la composition des bains.

Lorsque la teneur en molybdène de l'alliage croît (échantillons nos 6, 7 et 8), on voit apparaître à côté du diagramme de  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$  l'ensemble des raies de  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$  dont l'intensité va en croissant du n° 6 au n° 8.

Le cliché du produit n° 9 présente le seul système de raies du composé  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$ .

La composition des produits nos 10 et 11 (79,3 et 79,8 p. 100 en poids de Mo) et l'analyse cristallographique permettent d'identifier le germaniure  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  pur (79,8 p. 100 Mo théoriquement).

Lorsque le bain est plus concentré en anhydride molybdique (échantillons nos 12 et 13) on continue à distinguer sur les clichés des alliages les raies intenses de  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  auxquelles se juxtaposent un ensemble de raies coïncidant avec celles d'un sous-oxyde qui, selon S. Marion (6) titrerait 72 p. 100 en molybdène. Ceci justifie dans les deux dernières analyses le manque à cent, qui correspond à l'oxygène.

Le molybdène semble ne pas pouvoir dissoudre de germanium en quantité appréciable à l'état solide.

La courbe de variation du rapport atomique Mo/Ge des alliages en fonction du rapport atomique Mo/Ge du bain présente une partie presque horizontale très étroite correspondant à la formation de  $\text{MoGe}_2$ . Au contraire, un palier très étendu caractérise l'apparition du germaniure  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ ; le procédé de préparation est donc particulièrement favorable à son obtention. Les composés  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$  et  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$ , dont le dépôt simultané se fait sur une grande échelle de composition sans que le tracé de la courbe subisse de changement net de courbure, s'obtiennent dans les mêmes conditions.

La pente de la courbe, supérieure à l'unité dans le premier tronçon, s'explique par les remarques faites sur les rendements de préparation des constituants pris séparément.

**Propriétés des alliages germanium-molybdène.** — Tous les alliages, d'aspect métallique, semblent n'avoir pas été fondus à la température des électrolyses.



Fig. 11. — Cristaux de  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  électrolytique.

L'examen au microscope des germaniures de molybdène,  $\text{MoGe}_2$  et  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$ , montre qu'ils sont constitués de petits cristaux agglomérés en aiguilles.  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$  se présente sous la forme de coquilles ayant peu d'éclat.  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  a l'aspect d'aiguilles, à facettes très brillantes (fig. 11), formant de nombreuses ramifications dans des directions perpendiculaires entre elles.

Je ne reviendrai pas sur les propriétés chimiques de ces alliages, décrites par A. W. Searcy et R. J. Peavler. Il y a lieu d'insister sur le manque de résistance à l'oxydation de ces composés, qui les oppose



aux siliciures. J'ai remarqué que tous les germaniures de molybdène subissent l'action de l'air et sont attaqués par contact prolongé avec l'eau qu'ils colorent en bleu.

**Conclusion.** — J'ai été tout d'abord conduite à mettre au point un mode opératoire permettant le dosage du molybdène sous forme de molybdate de plomb en présence du germanium : la précision des résultats peut atteindre facilement 0,5 p. 100.

L'électrolyse des métaborates de sodium ou de lithium additionnés d'oxyde de germanium et d'anhydride molybdique permet, mieux que celle des tétraborates, de préparer avec un rendement satisfaisant toute la gamme des alliages germanium-molybdène.

L'emploi du digermanate de sodium additionné d'anhydride molybdique et de fluorure de sodium conduit, avec un rendement moins bon, aux mêmes résultats.

J'ai ainsi préparé, dans l'un ou l'autre milieu, sous forme cristallisée :

- un échantillon de  $\text{MoGe}_{2\alpha}$  pratiquement pur ;
- un échantillon de  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$  pur ;
- plusieurs échantillons de  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  pur.

Le germaniure  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$  a été obtenu soit en même temps que du germanium, par transformation de  $\text{MoGe}_{2\alpha}$  au refroidissement, soit dans des bains plus riches en anhydride molybdique, en même temps que le germaniure  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$ .

Parmi les germaniures connus, seule la forme  $\beta$  de  $\text{MoGe}_2$ , stable à très haute température, ne peut être préparée par ce procédé.

**Préparation électrolytique des alliages germanium-tungstène.** — Ces alliages, peu connus, n'ont pas fait l'objet de publications précises et on ignore encore la formule des germaniures de tungstène.

L'existence d'un siliciure  $\text{WSi}_2$  cristallisant dans le système quadratique comme  $\text{MoSi}_2$  et d'un siliciure  $\text{W}_3\text{Si}_2$  de structure analogue à  $\text{Mo}_3\text{Si}_2$ , laisse prévoir des similitudes probables entre les germaniures de tungstène et ceux de molybdène. Toutefois l'existence du siliciure  $\text{W}_3\text{Si}$  n'a pas été signalée.

J'ai donc essayé de préparer ces germaniures en faisant varier la proportion d'oxyde de germanium et d'anhydride tungstique dans de larges limites, à des températures allant de 1000° à 1100° C. Comme dans les essais relatifs au molybdène, les bains étaient soit à base de métaborate de lithium ou de sodium, soit à base de digermanate et de fluorure de sodium pour les alliages riches en germanium.

J'ai vérifié que le tungstène préparé dans le métaborate de lithium ne contient pas de borure. Si les rendements de ces électrolyses sont

plus faibles que ceux de l'électrolyse des tétraborates correspondants (60 p. 100 au lieu de 80 p. 100), les aiguilles de tungstène que l'on en retire sont beaucoup mieux formées et leur longueur atteint 5 à 6 mm dans le métaborate de lithium.

Quelques-unes de ces électrolyses sont mentionnées dans le tableau ci-après :

TABLEAU XIII

N° de l'essai	Composition du bain	W/Ge at. bain	I A	U V	Durée min	Poids d'alliage g	Analyse aux rayons X
1	$3/2\text{NaF} + 1/60\text{WO}_3$ $+ 1/20(2\text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O})$	1/6	20	2,6	45	3	1 <sup>er</sup> alliage Ge-W ( $\alpha\text{MoGe}_2$ ) + W + Ge
2	$3/2\text{NaF} + 1/30\text{WO}_3$ $+ 1/20(2\text{GeO}_2, \text{Na}_2\text{O})$	1/3	20	2,5	45	4	
3	$2/3(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Li}_2\text{O})$ $+ 1/10\text{WO}_3 + 1/20\text{GeO}_2$	2	20	2,25	50	7	2 <sup>e</sup> alliage Ge-W + W
4	$2/3(\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O})$ $+ 13/100\text{WO}_3 + 4/100\text{GeO}_2$	13/4	20	2,8	60	9	

Les produits obtenus ont tous été examinés aux rayons X.

Dans les conditions d'expérience, le tungstène forme avec le germanium au moins deux composés définis. Celui dont la teneur en germanium est la plus élevée (essais n°s 1 et 2) est caractérisé par un diagramme de poudre présentant des analogies avec celui de  $\alpha\text{MoGe}_2$ . L'autre apparaît dans les bains riches en anhydride tungstique (essais n°s 3 et 4). Mais on remarque que tous les clichés comportent, en outre, les raies du tungstène et souvent également celles du germanium. La température à laquelle j'ai opéré ne permet donc qu'une synthèse partielle des germaniures et pour cette raison toute étude chimique devient très complexe.

En conclusion, ces essais ont permis de déceler l'existence d'au moins deux germaniures de tungstène.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce mémoire, j'ai exposé mes recherches sur la préparation électrolytique du germanium et de ses alliages, à partir de l'oxyde de germanium. Aucun travail sur la préparation des alliages par cette méthode n'avait été fait. Seul l'emploi de quelques bains pour l'obtention du germanium avait été signalé.

J'ai tout d'abord montré (chap. II) qu'à 1200°C l'oxyde de germanium

pur conduit faiblement le courant et que l'on peut, en l'électrolysant, obtenir du germanium à la cathode. Mais l'oxyde de germanium est visqueux ; son électrolyse est difficile et ne peut être effectuée qu'avec une faible intensité.

Cette expérience m'a permis de mettre en évidence l'existence d'un cation germanium susceptible de donner du germanium par réaction primaire.

J'ai ensuite étudié la solubilité de  $\text{GeO}_2$  dans divers oxydes ou sels fondus pour obtenir des bains plus conducteurs. J'ai additionné l'oxyde de germanium d'anhydride borique que j'ai choisi à cause de son excellent pouvoir dissolvant et ionisant. J'ai obtenu de meilleurs résultats que dans l'électrolyse de  $\text{GeO}_2$  seul. Mais le rendement est resté faible, ce qui prouve que la dissociation électrolytique de  $\text{GeO}_2$  est peu élevée.

J'ai alors utilisé la propriété de  $\text{GeO}_2$ , oxyde amphotère, de former avec les oxydes alcalins des germanates facilement fusibles. J'ai soumis ceux-ci à l'électrolyse ; les quantités de métal obtenues sont du même ordre de grandeur que celles recueillies dans l'électrolyse des mélanges  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$ . Pourtant, comme j'ai montré que les germanates conduisent beaucoup mieux le courant que les mélanges précédents et que le germanium prend naissance par réaction secondaire, il devient possible d'obtenir de bons rendements en germanium, même si la dissociation de l'oxyde reste faible, en améliorant les conditions expérimentales.

Je suis ainsi arrivée à un premier procédé de *préparation du germanium* consistant à électrolyser à  $1\,000^\circ\text{C}$  le digermanate de sodium additionné de fluorure de sodium en proportion convenable. Le rendement des ampères est supérieur à 50 p. 100 et le métal titre 99,8 p. 100.

J'ai ensuite cherché à mettre au point des méthodes de préparation du germanium en électrolysant de l'oxyde de germanium dissous dans des sels oxygénés ou des fluosels alcalins.

En employant le borate de sodium comme solvant de  $\text{GeO}_2$ , on obtient, lorsque le rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  dans le bain reste compris entre  $1/3$  et 1, du métal titrant 99,6 à 99,9 p. 100 avec un rendement voisin de 50 p. 100. La température de l'électrolyse est supérieure au point de fusion du germanium ( $1\,000^\circ$  à  $1\,050^\circ\text{C}$ ).

En opérant à une température inférieure au point de fusion du germanium, j'ai préparé dans ces mêmes bains du germanium bien cristallisé.

L'emploi du borate de lithium comme bain d'électrolyse conduit à la formation de bore ; il est donc moins intéressant que le précédent.

L'électrolyse des silicates de sodium ou de lithium additionnés d'oxyde de germanium donne un rendement excellent (70 à

82 p. 100); le germanium contient des traces de silicium et titre 98,7 à 99,2 p. 100.

Les borosilicates de sodium conviennent également bien à la préparation du germanium; la marche de l'électrolyse est plus régulière, la pureté du métal plus grande (99,4 p. 100) que dans le cas des silicates, le rendement, supérieur à 50 p. 100, est meilleur que dans le cas des borates.

Les bains à base de phosphates et de fluosels produisent du germanium impur avec un rendement médiocre.

En somme je suis arrivée à trois méthodes nouvelles de préparation du germanium qui consistent à électrolyser :

- 1) le digermanate de sodium additionné éventuellement de fluorure de sodium;
- 2) l'oxyde de germanium dissous dans les silicates alcalins fondus;
- 3) l'oxyde de germanium dissous dans le borosilicate de sodium fondu.

J'ai ensuite montré que les germanates possèdent la propriété de dissoudre les oxydes métalliques. L'utilisation de bains formés d'oxydes métalliques dissous dans le germanate de sodium additionné de fluorure de sodium apporte une solution générale à la préparation des alliages du germanium avec les métaux de transition.

Je me suis bornée à la *préparation des alliages du germanium avec le nickel, le fer, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène*. La longue étude que j'ai consacrée à ces préparations constitue le chapitre III de ma thèse.

Au cours de ces essais, j'ai isolé la plupart des alliages dont l'existence avait déjà été signalée, et un certain nombre de phases nouvelles :

— les germaniures «  $\text{Ni}_2\text{Ge}$  », «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  » et corrélativement «  $\text{Co}_2\text{Ge}$  », de composition non stœchiométrique ;

—  $\text{NiGe}$ ,  $\text{FeGe}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  ;

—  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  et  $\text{Mo}_3\text{Ge}$  isomorphes ;

—  $\text{CrGe}$  ;

—  $\text{MoGe}_2$  (forme  $\alpha$ ),  $\text{Mo}_2\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Ge}_2$  ;

— des solutions solides de germanium dans le nickel, titrant jusqu'à 25,2 p. 100 de germanium, et dans le fer, titrant jusqu'à 11,5 p. 100 de germanium ;

— un germaniure de chrome nouveau plus riche en germanium que ceux signalés jusqu'à présent ;

— j'ai signalé l'existence de deux germaniures de tungstène inconnus dont l'un présente un diagramme de poudre comparable à celui de  $\alpha\text{MoGe}_2$  rencontré précédemment : l'autre apparaît dans les bains plus riches en anhydride tungstique.

J'ai pu à l'occasion de cette étude préciser certains points des diagrammes d'état déjà tracés et signaler l'apparition dans le système germanium-fer, à côté de «  $\text{Fe}_2\text{Ge}$  », d'une nouvelle phase dont la structure semble être, comme celle de  $\text{Ni}_3\text{Ge}$ , du type  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (alliages à 36,5 et 39,9 p. 100 de Ge).

J'ai également obtenu des alliages ternaires de germanium et de bore avec le nickel, le fer, le manganèse et le molybdène dans des bains à base de borax. Ces alliages ternaires sont intéressants car la présence du métal de transition permet la coexistence du bore et du germanium alors que j'ai constaté qu'elle était impossible dans un produit binaire.

Ces résultats ont été acquis en soumettant chaque produit à des analyses chimiques doublées d'examen cristallographiques.

Pour chaque série d'alliages, j'ai cherché dans quelle mesure les méthodes chimiques classiques permettent le dosage de certains éléments en présence du germanium.

Pour analyser les germaniures de molybdène, j'ai dû rechercher systématiquement les conditions de précipitation du molybdène sous forme de molybdate de plomb en présence de germanium, après avoir mis au point un mode opératoire permettant d'éviter la formation de complexe germano-11-molybdique.

Une étude rapide des propriétés chimiques de ces alliages permet de conclure que les caractères des germaniures des métaux de transition sont voisins de ceux des constituants et ne possèdent pas de caractères spécifiques, ce qui rend leur séparation difficile.

En résumé, j'ai mis au point trois procédés nouveaux de préparation du germanium. Parmi ceux-ci, la méthode d'électrolyse des germanates additionnés de fluorure de sodium s'est montrée particulièrement féconde puisqu'elle m'a permis de préparer non seulement le germanium mais aussi une grande variété d'alliages.

Cette méthode offre notamment la possibilité de synthèse de composés du germanium avec des éléments dont le point de fusion est très élevé (Cr, Mo, W) en opérant à des températures relativement basses.

*[Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie  
et d'Electrometallurgie de Grenoble (Isère)].*



## BIBLIOGRAPHIE

1. J. L. ANDRIEUX. — *Thèse Paris*, Masson, éd., 1929; *Ann. Chim.*, 1929 [10], **12**, 424-507.
2. M. DODERO. — *Thèse Grenoble*, Allier, éd., 1937.
3. M. CHÈNE. — *Thèse Grenoble*, Masson, éd., 1940; *Ann. Chim.*, 1940 [11], **15**, 187-292.
4. G. WEISS. — *Thèse Grenoble*, Masson, éd., 1946; *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 446-525.
5. E. BONNIER. — *Thèse Grenoble*, Masson, éd., 1953; *Ann. Phys.*, 1953 [12], **8**, 259-313.
6. S. MARION. — *Thèse Grenoble*, 1954.
7. M. J. ANDRIEUX. — *Dipl. Et. Sup.*, Grenoble, 15 juillet 1949.
8. C. WINKLER. — *Ber.*, 8 fév. 1866, **19**, 210-211.
9. K. LARK-HOROVITZ et R. M. WHALEY. — *B. Etats-Unis* 2.514.079 du 11 juillet 1950.
10. G. HARDY et J. K. HULM. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 884.
11. KRAISE et JOHNSON. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 134-138.
12. E. B. JOHNSON et L. M. DENNIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 790.
13. J. H. MÜLLER et A. EISNER. — *Anal. Chem.*, 1932, **4**, 134.
14. J. H. MÜLLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2493.
15. J. F. VAES. — *Ann. Soc. Geol. Belg. Bull.*, 1948, **72**, 19.
16. A. P. THOMPSON et J. R. MUSGRAVE. — *J. Metals*, 1952, 1132.
17. *La Technique Moderne*, 1954, **46**, 104.
18. J. A. O'CONNOR. — *Chem. Eng.*, 1952, **59**, 158-160.
19. A. R. POWALL, F. M. LEVER et R. E. WALPOLE. — *J. Appl. Chem.*, 1951, **1**, 541-551.
20. J. M. MERCIER. — *Bull. Soc. Fr. Elec.*, nov. 1954, **47**, 629-644.  
C. H. L. GOODMAN. — *Research*, mai 1954, **5**, 167-177.
21. C. WINKLER. — *J. prakt. Chem.*, 1886, **34**, 208; *Z. anal. Chem.*, 1887, **26**, 359.
22. J. I. HALL et A. E. KOENIG. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **65**, 215.
23. R. SCHWARZ, F. HEINRICH et E. HOLLSTEIN. — *Z. anorg. Chem.*, 1936, **229**, 146.
24. D. J. LLOYD et W. PUGH. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 74-76.
25. C. G. FINK et V. M. DOKRAS. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **95**, 80.
26. G. SZÉKELY. — *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 318.
27. K. M. TRESSLER et L. M. DENNIS. — *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 1429.
28. J. L. ANDRIEUX. — *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **184**, 91.
29. E. BILLIG et J. J. DOWD. — *Nature*, 1953, **172**, n° 4368, 115.
30. P. BROUILLET et I. EPELBOIN. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 895.
31. M. ROLIN. — *Thèse Paris*, Masson, éd., 1950.
32. W. L. JOLLY et W. M. LATIMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5757.
33. R. SCHWARZ et F. HEINRICH. — *Z. anorg. Chem.*, 1932, **205**, 43.
34. M. DODERO. — *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **198**, 753.

35. L. M. DENNIS, K. M. TRESSLER et F. E. HANCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 2033.
  36. BILTZ. — *Z. anorg. Chem.*, 1911, **72**, 313.
  37. G. W. MOREY. — *J. Soc. Glass. Technol.*, 1951, **35**, 270 T-83 T.
  38. SHOO TZE LEO et TSING NANG SHEN. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 461-469.
  39. M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT et W. BILTZ. — *Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 237.
  40. R. C. EVANS. — *Chimie et structure cristalline*, Paris, Dunod, éd., 1954.
  41. O. NIAL. — *Thèse Stockholm*, 1945.
  42. K. RUTTEWIT et G. MASING. — *Z. Metallk.*, 1940, **32**, 52.
  43. F. LAVES et H. WALLBAUM. — *Z. angew. Mineral.*, 1942, **4**, 17.
  44. E. S. MAKAROV. — *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk.*, 1945, **6**, 569-580.
  45. H. PFISTERER et K. SCHUBERT. — *Z. Metallk.*, 1950, **41**, 358.
  46. F. WEVER. — *Naturwiss.*, 1929, **17**, 304.
  47. H. J. WALLBAUM. — *Z. Metallk.*, 1943, **35**, 218.
  48. J. L. ANDRIEUX et G. WEISS. — *C. R. Ac. Sc.*, 1944, **218**, 615-617.
  49. H. PFISTERER et K. SCHUBERT. — *Z. Metallk.*, 1946, **40**, 378-383.
  50. K. SCHUBERT et H. PFISTERER. — *Naturwiss.*, 1948, **35**, 222.
  51. U. ZWICKER, E. JAHN et K. SCHUBERT. — *Z. Metallk.*, 1949, **40**, 433-436.
  52. L. CASTELLIZ. — *Monatsh.*, 1953, **84**, 765-776.
  53. U. ZWICKER. — *Z. Metallk.*, 1951, **42**, 247.
  54. H. J. WALLBAUM. — *Naturwiss.*, 1944, **32**, 76.
  55. G. HÄGG et N. SCHÖNBERG. — *Act. Cryst.*, 1954, **7**, 351.
  56. A. W. SEARCY, R. J. PEAVLER et H. J. YEARIAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 566.
  57. A. W. SEARCY et R. J. PEAVLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5657.
  58. P. SOUCHAY et A. TCHAKIRIAN. — *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 249.
-

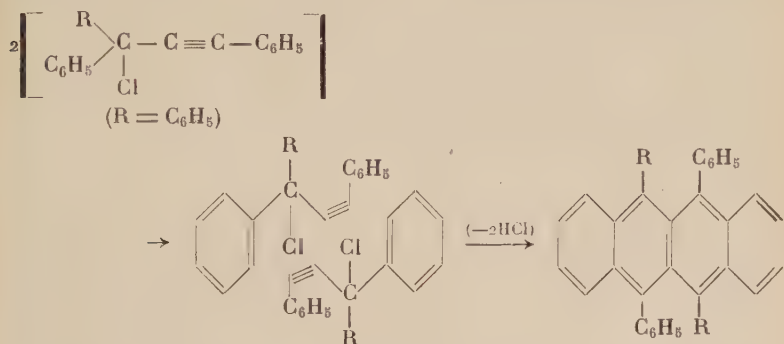
# SYNTHÈSES

## DANS LA SÉRIE DES NAPHTACÈNES <sup>(1)</sup>

Par MAURICE LOURY

### INTRODUCTION

On sait que l'hydrocarbure de couleur rouge désigné sous le nom de rubrène par Charles Dufraisse et ses collaborateurs est un tétra-phénylnaphtacène et que sa réaction de formation peut s'écrire simplement :



Des études systématiques ont permis de dégager les règles de formation de ces naphthacènes ainsi que de fixer leur aptitude à subir la photoxydation, propriété essentielle de ces molécules <sup>(1)</sup>. Elles ont contribué à élucider l'importante question de l'isomérisie de position et mis en lumière le mécanisme de la réaction rubrénique <sup>(2)</sup>.

Le présent travail a trait à l'une des premières tentatives de préparation d'un naphthacène carboxylé ou plus exactement d'un acide diarylnaphtacène carboxylique ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$  dans les formules précédentes).

Nous avons constaté que la synthèse rubrénique est possible à partir du phénylcarbéthoxyphényléthynylcarbinol ou phénylphényléthynyl-

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 10 mai 1946.

<sup>(1)</sup> Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 422.

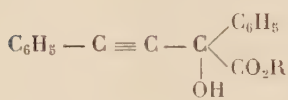
<sup>(2)</sup> Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *C. R.*, 1932, 194, 1664 et 1832.

glycolate d'éthyle (Ia), lequel convenablement traité peut conduire au diphényl-9.11-dicarbéthoxy-10.12-naphtacène (IIa).

Comme il fallait s'y attendre, l'introduction des groupements carboxyles apporte une perturbation notable dans le comportement de la molécule : bien que le nouveau produit donne un photoxyde cristallisé, celui-ci se dissocie par pyrolyse avec un mauvais rendement en oxygène et, qui plus est, on note la présence d'une quantité importante de gaz carbonique dans les gaz résultant de cette dissociation.

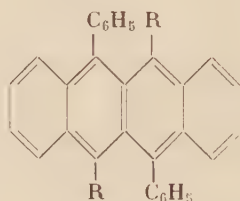
Par saponification, nous avons montré qu'il est facile de passer à l'acide diarylnaphtacénedicarboxylique dia (IIb) correspondant dont les sels sont solubles dans l'eau et présentent également en solution aqueuse le phénomène de la *photoxydation réversible*.

La décarboxylation de l'acide arylnaphtacénique précédent nous conduit au diphénylnaphtacène dia (IIc), lequel possède bien la propriété de subir la photoxydation mais dont le photoxyde cristallisé n'est plus thermodissociable et ne montre aucun dégagement d'oxygène par chauffage.



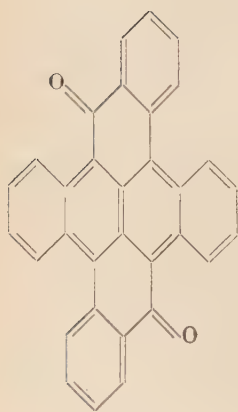
(I)

- { a) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
b) R = H

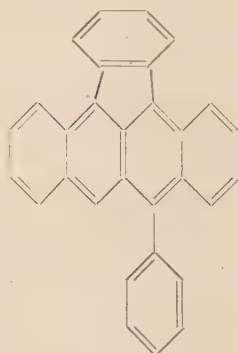


(II)

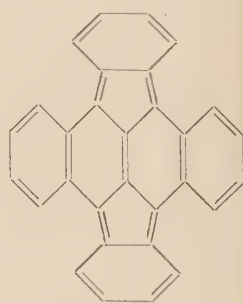
- { a) R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
b) R = CO<sub>2</sub>H  
c) R = H



(III)



(IV)



(V)

Les réactions d'annellation supplémentaire appliquées au diphenyldicarbéthoxynaphtacène dia nous montrent la possibilité de passer à des molécules plus fortement condensées telles que celle de la tétrabenzopyrènequinone (III) qui est de couleur verte et ne présente plus le phénomène de la photoxydation, mais au contraire, les propriétés d'un colorant de cuve.

Une cyclisation identique appliquée au diphenylnaphtacène dia nous conduit à un hydrocarbure de couleur bleue, déjà préparé par une autre voie : le diphenylènenaphtacène (V) par l'intermédiaire d'un hydrocarbure fugace de couleur violette dont on a pu, par analogie, prévoir la constitution (IV).

Cette étude peut être divisée en deux parties :

1<sup>o</sup> Synthèse de l'acide diphenylnaphtacènedicarboxylique et du diphenylnaphtacène dia.

2<sup>o</sup> Synthèse de l'ixone et du diphenylènenaphtacène.

## PREMIÈRE PARTIE

### Le diphenyldicarbéthoxynaphtacène et le diphenylnaphtacène dia.

La préparation du diphenyldicarboxynaphtacène dia a été essayée de deux manières. La première consiste à faire réagir le gaz carbonique sur le dérivé magnésien du dichloro (ou dibromo) naphtacène dia qu'on sait préparer<sup>(3)</sup>. Cependant, cette réaction s'est révélée tout de suite extrêmement laborieuse du fait de la lenteur et de la complexité de son évolution. La deuxième, que nous avons finalement adoptée et mise au point est tout simplement l'application de la réaction rubrénique au phénylcarbéthoxyphényléthynylcarbinol ou phénylphényléthynylglycolate d'éthyle. Cependant, comme nous le verrons plus loin, la réaction classique a lieu ici avec quelques modifications en raison d'une certaine stabilité des esters. L'ester chlorhydrique du carbinol s'obtient en opérant en solution benzénique au reflux avec du pentachlorure de phosphore et non comme à l'habituel avec du trichlorure de phosphore à 0° et par conséquent dans des conditions beaucoup plus énergiques.

Parmi les différentes méthodes de synthèse du phénylcarbéthoxyphényléthynylcarbinol, il faut rejeter la technique décrite par Favorsky<sup>(4)</sup> et qui consiste à condenser une cétone telle que l'acétone

(3) Ch. DUFRAISSE et R. BURET, *Comptes Rendus*, 1932, 195, 962.

(4) FAVORSKY, *J. russ. phys. chem. Ges.*, 1905, 37, 643.



ou l'acétophénone par exemple, avec un dérivé acétylénique comme le phénylacétylène en présence de poudre d'alcali caustique, car dans ce cas, elle conduit à une saponification rapide du benzoylformiate d'éthyle qu'on serait amené à condenser, dans ces conditions, avec le phénylacétylène, ce qui arrête la réaction.

La méthode la plus convenable *a priori* est celle indiquée par Nef<sup>(5)</sup> et nous l'avons appliquée pour la première fois avec succès à la préparation du phénylphényléthynylglycolate d'éthyle. Elle consiste à condenser le dérivé sodé du phénylacétylène avec le benzoylformiate d'éthyle dans l'éther anhydre.

Le produit ainsi préparé s'est montré d'une stabilité très relative et en particulier dans les conditions mêmes de formation des esters carbinoliques tel que l'ester chlorhydrique, produit intermédiaire de passage aux rubrènes. Pour obtenir cet ester, on traite généralement le carbinol par le trichlorure de phosphore en refroidissant dans l'eau glacée. Mais ici, il est nécessaire d'employer le pentachlorure et de chauffer au reflux en solution benzénique. On note très souvent, dans les préparations de l'ester chlorhydrique, la présence d'un corps blanc à haut point de fusion, peu ou pas soluble dans les solvants organiques et par cela même aisément séparable, et dont la dégradation alcaline donne de l'acétophénone. Il faut alors admettre que le voisinage du carboxyle avec la triple liaison dans la molécule carbinolique, confère à celle-ci une instabilité particulière dont l'effet immédiat est la disparition de cette triple liaison et la perte de la structure acétylénique. En effet, dans le cas contraire, on devrait retrouver dans les produits de la dégradation alcaline de ce corps blanc, non pas de l'acétophénone, mais du phénylacétylène comme on le constate avec le carbinol lui-même. La structure de ce corps n'a pu être déterminée avec certitude, mais le fait qu'il fournit de l'acétophénone donne à penser qu'il contient dans sa molécule un groupement « phénacyle »<sup>(6)</sup>.

Les solutions diluées de diphényldicarbéthoxynaphtacène dans le benzène présentent une belle couleur orangée mais sont peu fluorescentes.

Exposées à la lumière du jour, la couleur disparaît peu à peu pour faire place à une teinte jaune clair qui ne change plus. Le peroxyde cristallisé présente la dissociation thermique vers 180°-190°. Cette décomposition se singularise ici par un faible rendement en oxygène dégagé et par une forte teneur dans les gaz résultant, d'anhydride carbonique; alors que le rubrène ou tétraphénylnaphtacène restitue jusqu'à 80 p. 100 d'oxygène pur, le diphényldicarbéthoxynaphtacène n'en rend que 10 à 20 p. 100, lesquels contiennent 30 p. 100 environ

(5) NEF, *Liebigs Ann.*, 1899, 308, 264.

(6) M. LOURY, *Comptes Rendus*, 1934, 198, 834.

de gaz carbonique dont l'origine doit être attribuée à une décarboxylation partielle de la molécule dans les conditions de la dissociation thermique <sup>(7)</sup>.

En vue d'arriver à l'acide diphénylnaphtacènedicarboxylique dia (IIb), but essentiel de notre travail, nous avons cherché à saponifier le diphényldicarbéthoxynaphtacène par action des alcalis caustiques. La potasse alcoolique à l'ébullition agit très lentement. En tube scellé au-dessus de 160°, en solution dans l'alcool amylique, la réaction est très rapide et dépasse le but assigné : on aboutit à une décarboxylation complète. Les températures de saponification et de décarboxylation sont donc très voisines et nous nous sommes rapidement aperçus qu'en fait, l'acide diphénylnaphtacènedicarboxylique n'est qu'un terme intermédiaire assez fugace entre son ester éthylique, d'une part, et le naphtacène décarboxylé, d'autre part, à tel point que, dans la plupart des préparations, on observe la présence simultanée des trois naphtacènes, leurs proportions dépendant à la fois de la température, de la concentration des réactifs et du temps de chauffage.

Les sels alcalins de l'acide diphénylnaphtacènedicarboxylique donnent des solutions de couleur orangée douées d'une belle fluorescence verte. Elles perdent rapidement cette fluorescence lorsqu'on les expose à la lumière du jour et la retrouvent lorsqu'on les porte quelques instants à l'ébullition.

Cette observation indique que l'acide diphénylnaphtacènedicarboxylique dia possède bien la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone et que cette propriété peut se manifester en *milieu inorganique*.

Les solutions benzéniques de diphénylnaphtacène présentent également une belle fluorescence verte qui disparaît rapidement quand on les expose à la lumière du jour. Par thermolyse, le photoxyde ne donne lieu à aucune libération d'oxygène. Il faut en conclure que la présence de deux atomes d'hydrogène en position « mésodia » suffit à supprimer la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone <sup>(8)</sup>.

### Partie expérimentale.

**Benzoylformiate d'éthyle.** — Deux méthodes ont été essayées pour la préparation de ce corps en quantité notable. La première comprend essentiellement une oxydation de l'acide mandélique par le permanganate de potassium puis passage à l'ester <sup>(9)</sup>.

(7) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *Comptes Rendus*, 1934, 199, 957.

(8) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *Comptes Rendus*, 1935, 200, 1673.

(9) *Synthèses organiques*, vol. I, 148 et vol. II, 182 (Masson, éditeurs).

La deuxième méthode qui est la plus pratique et que nous avons finalement adoptée, consiste à préparer directement le benzoylformiate d'éthyle par une réaction de Friedel et Craft entre le chlorure d'éthoxalyle et le benzène <sup>(10)</sup>.

**Acide phénylphényléthynylglycolique et son ester éthylique** (Ib et Ia)  $C_{16}H_{12}O_3$  et  $C_{18}H_{16}O_3$ . — On prépare le phénylacétylure de sodium en faisant réagir 18 g de phénylacétylène récemment distillé avec 4 g de sodium qu'on ajoute peu à peu en évitant tout brunissement de la masse réactionnelle. A cet effet, il est recommandé d'ajouter avant l'introduction du sodium, un peu d'éther anhydre qui ne doit pas entrer en ébullition au cours de la réaction et dont les vapeurs protègent de l'oxydation et de l'humidité de l'air. On maintient le phénylacétylure de sodium en suspension dans l'éther par une agitation assez vive tout en refroidissant à l'aide d'un mélange glace-sel. On verse alors peu à peu 32 g de benzoylformiate d'éthyle, soit un excès de 10 p. 100 de la quantité théorique. La liqueur ne doit pas présenter de coloration foncée.

On reprend la masse réactionnelle par 12 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, puis on ajoute un excès d'eau. Après séparation de la couche étherée, on obtient finalement une huile plus ou moins colorée que l'on distille ( $E = 185^{\circ}$ - $190^{\circ}$ ), et qui donne des cristaux blancs par refroidissement. On obtient 10 g de carbinol (Rdt : 30 p. 100). On purifie les cristaux de l'ester par cristallisation dans l'éther de pétrole.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 77,12 ; H, 5,75 ; H. mob. 1. — Tr. : C, 77,18 ; H, 5,9 ; H. mob. 0,99.

Le phénylphényléthynylglycolate d'éthyle ainsi préparé a présenté le phénomène du dimorphisme : les premiers cristaux obtenus fondaient à  $55^{\circ}$ - $56^{\circ}$ , mais par la suite, leur point de fusion s'est élevé spontanément à  $80^{\circ}$ - $81^{\circ}$  et la première forme, comme cela arrive toujours, n'a plus réapparu. Le phénylphényléthynylglycolate d'éthyle est soluble dans la plupart des solvants organiques et dans les lessives alcalines. La saponification se fait en agitant à froid une solution benzénique de l'ester obtenu ci-dessus avec une lessive hydro-alcoolique de potasse. On fait recristalliser dans le benzène. Aiguilles incolores.  $F = 129^{\circ}$ - $130^{\circ}$  (avec décomposition).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 76,18 ; H, 4,8 ; H. mob., 2. — Tr. : C, 76,21 ; H, 5,0 ; H. mob., 1,89.

**Diphényl-9 II-dicarbéthoxy-10.12-naphtacène** (IIa)  $C_{36}H_{28}O_4$ . — On prépare tout d'abord l'ester chlorhydrique du carbinol en dissol-

<sup>(10)</sup> M. LOURY, *Comptes Rendus*, 1933, 196, 1329 et 1934, 198, 834.

vant 2 g de ce produit dans 25 cm<sup>3</sup> de benzène et on ajoute 2 g de pentachlorure de phosphore. On maintient au reflux au bain-marie puis on chasse le solvant et l'oxychlorure formé à l'aide du vide. L'ester chlorhydrique récemment préparé se présente sous l'aspect d'une huile jaune clair limpide mais qui se trouble au bout de quelque temps en développant une réaction acide, du fait de la formation progressive du corps blanc à haut point de fusion insoluble. Dans les préparations relativement anciennes on peut facilement séparer cette impureté en reprenant par du benzène dans lequel elle est pratiquement insoluble et en filtrant. L'insolubilité de ce corps dans la plupart des solvants est remarquable et nous n'avons réussi à le dissoudre en quantité notable que dans le nitrobenzène au voisinage de l'ébullition. Si l'on veut obvier à cet inconvénient et éviter la présence de cette impureté dans les préparations rubréniques, il faut utiliser immédiatement les préparations d'ester chlorhydrique et en préparer de petites quantités à la fois.

La transformation de l'ester chlorhydrique en corps blanc est accélérée par le chauffage et nous avons dû de ce fait renoncer à sa distillation sous pression réduite, étant donnée la quantité considérable de corps blanc formé au cours de cette opération.

La transformation en rubrène se fait d'une manière classique en chauffant l'ester chlorhydrique avec un excès de carbonate de sodium ou préférablement en chauffant sous vide en présence d'une petite quantité d'une base organique tertiaire (pyridine, quinoléine, etc.). On peut opérer de la manière suivante : A l'huile jaune clair obtenue

TABLEAU I

Quantité de quinoléine ajoutée en p. 100 en poids	Rendement en p. 100 en naphtacène brut
40 (87 p. 100 de la théorie)	0 (résine incrist.)
30	0 <i>id.</i>
25	3
10	7 à 10
5	13 à 17
4	15 à 20
1,5	8 à 10

précédemment et qu'il est bon par conséquent de traiter immédiatement, on ajoute 4 à 5 p. 100 de quinoléine. On mélange bien puis on soumet à un chauffage sous vide de la trompe à eau pendant une heure à 135°-140°. Au bout de ce temps, on doit observer le dépôt sur les parois du tube du chlorhydrate de quinoléine sublimé au cours de cette première phase réactionnelle.



Dans une deuxième phase, on chauffe pendant 30 minutes environ en élevant la température jusqu'à 150°-160° de manière à séparer très nettement les cristaux sublimés de chlorhydrate de quinoléine. Au refroidissement, la masse résineuse rougeâtre est détachée et broyée au mortier en présence d'éther. On obtient une suspension de fins cristaux d'une belle couleur orangée qu'on filtre et lave avec un peu d'alcool puis d'éther. On les purifie par recristallisation dans le benzène. A partir de 2 g de carbinol, on peut obtenir 0,4 g de naphtacène dans les meilleures conditions (Rdt : 20 p. 100).

Nous nous sommes livrés à une étude systématique pour fixer la quantité nécessaire de quinoléine pour obtenir le rendement optimum et ceci pour le mode de chauffage indiqué ci-dessus (voir tableau I).

Ces résultats montrent l'action catalytique des bases tertiaires dans la réaction rubrénique.

Le diphényldicarbéthoxynaphtacène dia se présente sous l'aspect de cristaux d'une belle couleur orangée, de forme hexagonale.  $F_{\text{inst.}} = 270^{\circ}\text{-}271^{\circ}$  (avec décomposition). Il est soluble dans la plupart des solvants organiques.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,40 ; H, 5,38. — Tr. : C, 82,23 ; H, 5,73.

**Photoxyde.** — Une solution de 0,4 g de diphényldicarbéthoxynaphtacène dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène est exposée pendant plusieurs jours à la lumière du jour. Après concentration sous vide de la solution jaune clair obtenue, on recueille 0,2 g de cristaux blancs qu'on purifie par recristallisation dans le même solvant.  $F_{\text{inst.}} = 255^{\circ}\text{-}256^{\circ}$  (avec décomposition).

Il se décompose par chauffage à 180°-190° sous pression réduite (0,01 mm Hg) en libérant 17 p. 100 seulement de l'oxygène fixé. Les gaz dégagés contenaient 31 p. 100 de gaz carbonique.

**Acide diphenyl-9.11-naphtacène-10.12-dicarboxylique (IIb)** C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. — On chauffe en tube scellé pendant 5 heures environ, à 150°-160°, un mélange de 0,1 g. de diphényldicarbéthoxynaphtacène, 2 g de potasse pure et 5 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique anhydre. On observe l'apparition d'une fluorescence verte intense. On sépare l'acide naphtacène-carboxylique formé en agitant le mélange réactionnel, après dilution à l'eau, avec un solvant (éther ou benzène) de manière à éliminer le naphtacène carbéthoxylé n'ayant pas réagi et l'hydrocarbure naphtacénique résultant d'une réaction trop poussée. La couche alcaline présente une forte fluorescence verte qui disparaît dès qu'on acidule par l'acide sulfurique dilué et prend l'aspect d'une solution colloïdale opalescente, rougeâtre. En agitant à nouveau avec de l'éther on dissout l'acide naphtacénique et la couche organique prend une



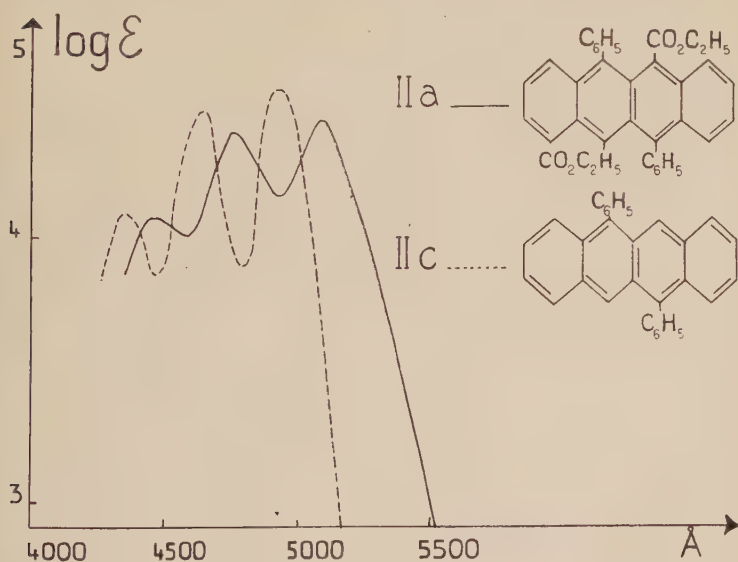
coloration jaune orangée et la fluorescence disparaît. Après évaporation du solvant, on obtient des aiguilles rouges groupées en touffes et qu'on purifie par recristallisation dans l'éther.  $F_{\text{inst}} = 350^{\circ}\text{--}351^{\circ}$  (avec décomposition).

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,04 ; H, 4,30. — Tr. : C, 81,65 ; H, 4,80.

Les faibles quantités de produit obtenu et la difficulté de l'isoler à l'état pur n'ont pas permis de fixer le taux de dissociation thermique du peroxyde.

**Diphényl-9 II-naphtacène (IIc)**  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ . — Contrairement au précédent, l'hydrocarbure diphénylnaphtacène se prépare relativement facilement en prolongeant l'action de la potasse qui provoque la décarboxylation en se gardant toutefois d'arriver à une dégradation complète de la molécule rubrénique.

On chauffe en tube scellé 0,1 g de diphényldicarbéthoxynaphtacène avec 3 g de potasse et 5  $\text{cm}^3$  d'alcool éthylique pendant 15 heures



Maxima :

IIa : 4,07 (4 450 Å) ;	IIc : 4,09 (4 350 Å)
4,39 (4 760 Å) ;	4,48 (4 650 Å)
4,43 (5 100 Å) ;	4,55 (4 950 Å)

Spectres visibles déterminés au spectrophotomètre Jobin et Yvon à égalité de plage (en solution benzénique à 1 g par litre).

à 150°-160°. On reprend le contenu du tube par un excès d'eau, puis on épuise à l'éther. La solution éthérée présente une coloration jaune et une forte fluorescence verte tandis que, dans les cas les plus favorables, la couche alcaline aqueuse est incolore. Après évaporation du solvant, on obtient d'emblée, des cristaux de forme hexagonale présentant une couleur jaune clair. On les purifie par recristallisation dans le benzène pur.  $F_{\text{inst}} = 301^{\circ}\text{-}302^{\circ}$ . Ces cristaux d'un beau jaune vif sont solubles dans la plupart des solvants organiques en donnant des solutions à forte fluorescence verte.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,61 ; H, 5,35.

**Photoxyde.** — Quand on expose une solution benzénique de diphénylnaphtacène à la lumière du jour, la fluorescence et la couleur disparaissent rapidement. Après concentration sous vide, on obtient des cristaux incolores.  $F_{\text{inst.}} = 235^{\circ}\text{-}236^{\circ}$ . Ce photoxyde ne présente pas la thermodissociation.

## DEUXIÈME PARTIE

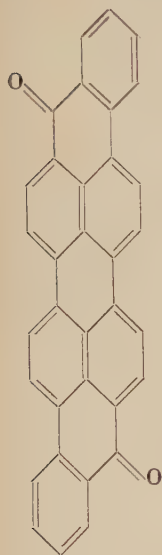
### L'ixone et le diphénylènenaphtacène.

L'acide diphényl-9.11-naphtacène-10.12-dicarboxylique et son ester éthylique donnent par cyclisation supplémentaire des carboxyles avec les phényles au moyen des acides forts, un corps doué d'une belle couleur verte et qui est une tétrabenzopyrènequinone-3.8 (III). Scholl et Meyer ont désigné des produits analogues obtenus en série anthracénique sous le nom de coerdianthrone. Cette nomenclature n'a pu être étendue ici. Nous avons donné à la tétrabenzopyrènequinone le nom d'« ixone » qui rappelle la forme X du squelette de la molécule vu dans le sens oblique. Par suite l'hydrocarbure de même structure, encore inconnu, prendra le nom d'ixène et correspond au tétrabenzopyrène. La théorie prévoit également un isomère de l'ixone : la tétrabenzopyrènequinone-3.10. (VIII) qui n'a pas été préparée par suite de la difficulté d'obtenir l'acide diphénylnaphtacenedicarboxylique antio.

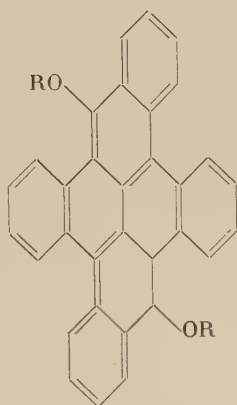
L'ixone est remarquable par la profondeur de sa teinte : le vert. Si on la compare à d'autres quinones pyréniques de complexité semblable en accollement de cycles, on est étonné des différences de couleur. Ainsi, la pyranthrone (XIV) qui groupe le même nombre de cycles n'est qu'orangée ; la teinte n'est encore que violette chez l'isoviolanthrone (VI), qui pourtant contient deux noyaux pyréniques emboîtés sur un hexagone commun, et qui porte en outre, un cycle

supplémentaire (ce qui lui en fait neuf au lieu de huit dans la pyranthrone et l'ixone).

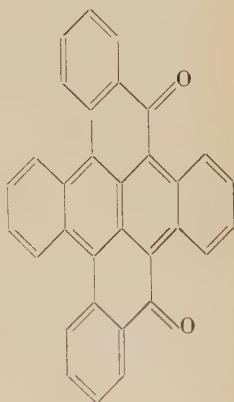
Pour atteindre le vert, teinte exceptionnelle chez les substances colorées non azotées, il faut admettre que la molécule de l'ixone contient un ensemble chromophorique qui n'apparaît pas immédiatement à l'examen de sa constitution. Il faut mettre hors de cause,



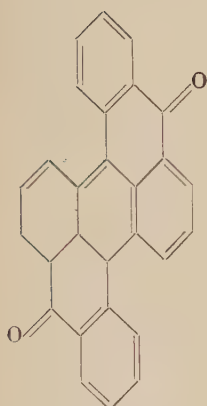
(VI)



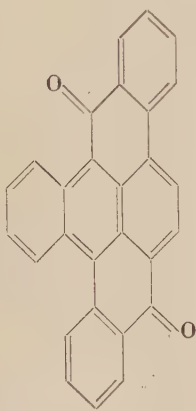
(VII)  $\left\{ \begin{array}{l} a) R = H \\ b) R = CH_3 - CO \end{array} \right.$



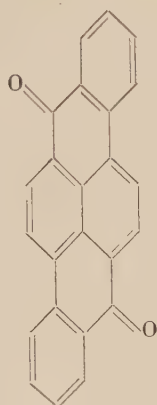
(VIII)



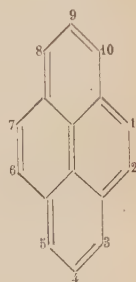
(IX)



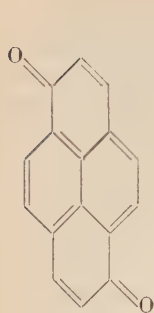
(X)



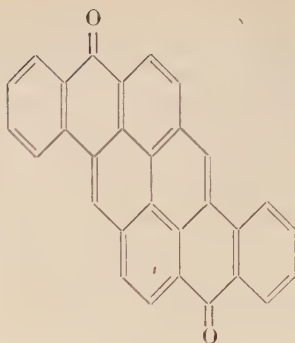
(XI)



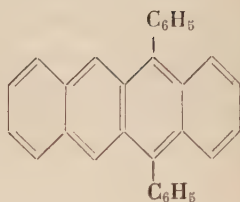
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

tout d'abord, une activité spéciale de l'enchaînement pyrénique (XII), car on le retrouverait dans tous les colorants de ce groupe, en particulier chez la pyranthrone et surtout chez l'isoviolanthrone. La cause de l'approfondissement de la couleur n'est pas à rechercher, non plus, dans un mode plus étroit d'enchevêtrement des cycles. Au contraire, les quatre benzos sont unis au noyau par l'annellation la plus simple, comme dans la série des benzologues du benzène. Or, dans cette série, on observe deux sortes d'effets, suivant que l'on considère les quinones ou les hydrocarbures : l'accolement d'un benzo exerce des effets plutôt hypsochromes chez les premières et, au contraire, fortement bathochromes chez les seconds.

Si l'on revient alors à la série des pyrènequinones, on note que l'effet produit par l'adjonction de benzos n'est pas le même suivant les positions. En 3.4 (ou 4.5) et 8.9 (ou 9.10), les benzos ont peu d'action : la pyrènequinone 3.8 simple (XIII), par exemple et son dibenzodérivé en 4.5.9.10 (XI), ont à peu près la même teinte jaune. Mais en position 1.2 (ou 6.7) (X), le benzo doit être beaucoup plus actif, si l'on en juge par la série des pyrènequinones 3.8 (ou 5.10), ou la coloration passe du rouge pour les dibenzos, au violet pour le tribenzo (X). On conçoit alors que l'addition simultanée à la structure XI du dibenzo, de deux benzos supplémentaires en 1.2.6.7, d'où résulte l'ixone, puisse approfondir la couleur au point de l'amener jusqu'au vert. En somme, l'important, pour l'effet bathochrome, est l'annellation linéaire, strictement aromatique sur la ligne des cycles, et, si l'ixone a une teinte aussi profonde, c'est moins comme pyrène que comme tétracène linéaire, en résonance avec une fonction pyrène quinone, restée extérieure au chromophore naphtacénique. Telle est, sans doute, la raison qui fait de l'ixone le colorant le plus simple connu non azoté, pour une couleur aussi profonde que le vert <sup>(11)</sup>.

(11) Ch. DUFRASSE et M. LOURY, *Comptes Rendus*, 1941, 213, 689.

La cuve est formée par l'ixène-hydroquinone produite par réduction de l'ixone laquelle peut être facilement régénérée par simple oxydation, comme cela est classique pour ce genre de corps. Nous obtenons la cuve ou forme réduite (VIIa) et son ester acétique (VIIb) en réduisant l'ixone en milieu alcalin par le procédé classique à l'hydrosulfite. On obtient alors des solutions d'une belle couleur orangée rouge qui vire peu à peu au vert par oxydation à l'air et plus rapidement par action des oxydants comme l'eau oxygénée par exemple.

L'ixone, colorant de cuve, peut teindre toutes les fibres animales, végétales, ou synthétiques suivant la technique classique utilisée pour ce genre de colorant : elle consiste à faire « monter » la cuve sur la fibre, puis à l'oxyder *in situ* en l'abandonnant à l'air ou en faisant agir un oxydant. On peut obtenir ainsi de belles teintures vertes.

Nous avons procédé à la teinture de différentes fibres telles que le coton, la laine, la soie et la rayonne et soumis les fibres ainsi colorées à différentes épreuves normalisées pour examiner la solidité de la teinture à divers agents, physiques ou chimiques. Si la résistance au chlore et au débouillissage est bonne, par contre, le colorant est relativement sensible à l'action de la lumière. Sans être particulièrement fragile, les teintures à l'ixone sont loin de posséder la solidité des colorants du groupe de l'indanthrène par exemple. La stabilité à la lumière est donc médiocre. Ceci peut certainement trouver une explication dans le fait que la molécule de l'ixone, du fait même du mécanisme de sa formation, conserve dans son intégrité, la structure naphtacénique, susceptible de subir la photoxydation.

L'ixène-hydroquinone se présente en cristaux jaune clair très oxydables. Son ester acétique plus stable a été isolé. Ses solutions qui montrent une belle couleur orangée s'oxydent plus lentement à l'air en verdissant.

L'ixone se photoxyde très difficilement par exposition à la lumière solaire et aucun photoxyde n'a pu être isolé. Chose curieuse, l'hétérocoerdianthrone ou dibenzopérylènequinone, dont l'ixone est un benzo-logue présente un phénomène de photoxydation extraordinaire puisque ses solutions organiques de couleur violette sont décolorées en quelques instants à la lumière solaire en donnant un photoxyde cristallisé <sup>(12)</sup>.

Charles Dufraisse et ses collaborateurs ont montré qu'on pouvait, par des cyclisations convenables opérées sur certains arylnaphtacènes, aboutir à des hydrocarbures de teinte profonde comme le bleu. M. Badoche a montré, par exemple, que par cyclisation du dichlorodiphénylnaphtacène dia, on obtient le diphenylène <sup>(13)</sup>. De même, on

<sup>(12)</sup> Ch. DUFRAISSE et M. T. MELLIER, *Comptes Rendus*, 1942, 215, 576.

<sup>(13)</sup> M. BADOCHÉ, *Ann. Chim.*, 1933, 20, 200.



peut obtenir le même hydrocarbure par cyclisation oxydante du diphénylnaphtacène antio (XV). Il était facile de prévoir que le diphénylnaphtacène dia pouvait également donner, dans les mêmes conditions cet hydrocarbure de couleur bleue. C'est ce que l'expérience a confirmé : en traitant le naphtacène dissous dans l'acide sulfurique concentré par du chlorure ferrique, on constate que la solution d'abord d'une belle couleur verte vire peu à peu au bleu ardoise, ce qui correspond à la formation de l'hydrocarbure bleu. Nous avons, à ce sujet, fait la remarque suivante : la cyclisation du diphénylnaphtacène dia se produit plus rapidement que celle de l'isomère antio.

Alors que pour ce dernier, il est facile d'isoler le terme intermédiaire, un hydrocarbure violet qui correspond à une seule cyclisation, il est impossible de le faire dans le cas du diphénylnaphtacène dia car ce même hydrocarbure violet, s'il se forme, est un terme de passage fugace qu'on n'a pu fixer.

Cette différence de comportement peut s'expliquer en considérant les structures respectives des deux naphtacènes : la symétrie du premier autour du centre même de l'enchaînement naphtacénique est plus parfaite que celle du second et doit mieux se prêter à deux cyclisations simultanées.

Il est intéressant de faire remarquer, en passant, l'approfondissement de la couleur au fur et à mesure du nombre des cyclisations.

### Partie expérimentale.

**Tétrabenz-1.2.4.5.6.7.9.10-quinone-3.8** ou **Ixone** (III)  $C_{32}H_{16}O_2$ . — Quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur du diphényldicarbéthoxynaphtacène, on observe une coloration verte fugace qui vire au rouge foncé, puis au bout de quelques minutes prend une teinte stable violette-lie de vin. En versant la solution sur de la glace pilée, il se forme un précipité gélatineux vert soluble dans le chloroforme. Le mode opératoire a été établi comme suit : on chauffe pendant deux heures à  $65^\circ$ , une solution de 0,2 g de diphényldicarbéthoxynaphtacène dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, on refroidit puis verse sur glace pilée. Le précipité gélatineux vert obtenu, est repris par du chloroforme. Après évaporation du solvant, on obtient des petits cristaux verts très foncés, presque noirs à reflets mordorés et qu'on purifie par recristallisation dans le même solvant.  $F_{\text{inst.}} = 393^\circ\text{--}394^\circ$  (au bloc d'or). Le rendement est supérieur à 90 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 88,87 ; H, 3,73. — *Tr.* : C, 88,67 ; H, 3,60.

Malgré leur apparence noire, les cristaux sont en réalité de couleur verte extrêmement foncée, mais qui n'est décelable que pour des lamelles ultraminces, car même au microscope, les cristaux paraissent

noirs et opaques. Les solutions organiques d'ixone, quoique fortement diluées, présentent une coloration d'un vert intense. Ce corps est peu soluble dans la plupart des solvants : à 20°, par exemple, un litre de benzène en dissout 0,0625 g et un litre de chloroforme 0,162 g. Il a présenté le phénomène du dimorphisme : d'abord, il s'est déposé en longues aiguilles notablement plus solubles que les cristaux de forme cubique sous laquelle il a cristallisé par la suite. Mais ainsi qu'il arrive en pareil cas, dès que les cristaux de la forme la plus stable ont eu fait leur apparition, les aiguilles n'ont plus réapparu, de sorte que nous n'avons pu en déterminer les constantes.

**Ixène-hydroquinone et son dérivé diacétylé** (VIIa)  $C_{32}H_{18}O_2$  et (VIIb)  $C_{36}H_{22}O_4$ . — On chauffe au bain-marie pendant une dizaine de minutes, 0,02 g d'ixone, 0,05 g d'hydrosulfite de sodium, 0,2 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique à 70 p. 100 et 0,5 cm<sup>3</sup> d'une solution de potasse à 4 p. 100. Les cristaux verts d'ixone se dissolvent peu à peu en donnant la « cuve » rouge orangée à forte fluorescence verte. On refroidit et on ajoute 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. Il se forme un précipité jaune cristallin qu'on lave à l'eau et centrifuge. On le sèche rapidement sous vide à 100° puis on le traite par 2 cm<sup>3</sup> d'une solution d'anhydride acétique contenant 2 p. 100 d'acide sulfurique concentré. On chauffe à nouveau au bain-marie en présence d'une petite quantité d'hydrosulfite. On détruit l'excès d'anhydride acétique en ajoutant un peu d'eau. Le précipité jaune clair obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau. L'acétate d'ixénol est recristallisé dans le benzène. Petits cristaux jaune clair.  $F_{inst.} = 256^{\circ}-257^{\circ}$  (avec décomposition).

*Anal.* : Cal. p. 100 : C, 83,38 ; H, 4,28. — Tr. : C, 83,20 ; H, 4,35.

**Teinture à l'ixone.** — Pour rendre le produit plus actif, le mode opératoire suivant a été adopté : on dissout 0,01 g d'ixone dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et on prélève pour chaque essai 2 cm<sup>3</sup> de cette solution qu'on verse sur de la glace pilée. On centrifuge le liquide et on lave plusieurs fois à l'eau le précipité gélatineux obtenu. On ajoute 0,04 g d'hydrosulfite de sodium puis 0,4 cm<sup>3</sup> de solution de potasse caustique à 40 g par litre. On porte au bain-marie à 70°-80° et on trempe l'échantillon à teindre (0,02 g de tissu ou de fibre) après l'avoir débouilli préalablement par la potasse à 20 g par litre si nécessaire et essoré entre deux feuilles de papier buvard.

On laisse « monter la cuve » pendant une dizaine de minutes en agitant doucement de manière à ne pas emmêler les fibres. Le bain de teinture s'éclaircit peu à peu au fur et à mesure de la « montée » du colorant. On lave ensuite l'échantillon à l'eau courante et le trempe dans l'eau oxygénée à 20 volumes pendant une demi-heure environ. La teinte s'approfondit peu à peu dans le bain oxydant.

**Epreuves de solidité des teintures à l'ixone.** — a) au chlore (d'après les normes de F. M. Rowe dans le « Color Index »).

On laisse tremper l'échantillon pendant une heure dans une solution de chlorure de chaux titrant environ 100° chlorométriques évalués d'après la méthode de Denigès (*Chimie analytique*, vol. 1, p. 154). Au bout de ce temps, on lave à l'eau courante et on compare à un témoin. On ne constate aucune différence. La solidité au chlore est donc bonne.

b) à la lumière (d'après le cahier des normes de l'Institut de Recherche pour l'Industrie textile de Dresde).

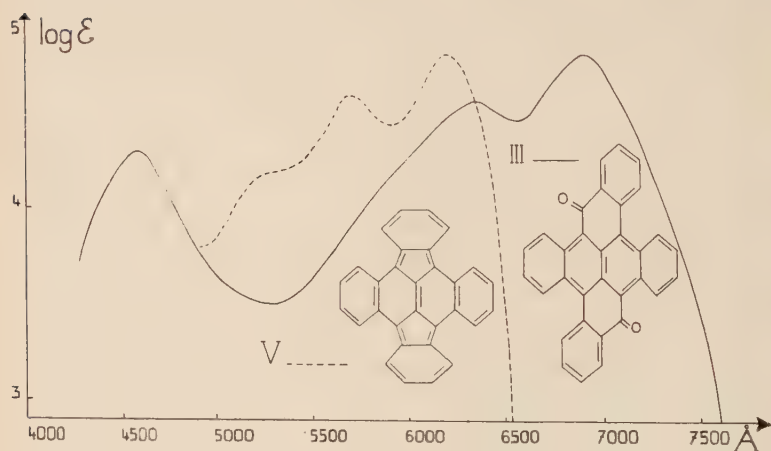
L'échantillon est exposé à la lumière du jour comparativement avec d'autres échantillons teints avec des colorants étalons indiqués par le cahier des normes. Ces colorants sont les suivants :

N° 1 : bleu de laine brillant FFR à 0,6 p. 100.

N° 2 : brillant d'indocyanine 6B à 1 p. 100.

N° 3 : cyananthrol à 3 p. 100.

N° 4 : bleu d'indigosol à 3 p. 100.



Maxima :

III : 4,20 (4 600 Å) ;	V : 4,18 (5 250 Å)
4,56 (6 450 Å) ;	4,59 (5 700 Å)
4,82 (6 950 Å) ;	4,79 (6 200 Å)

Spectres visibles déterminés au spectrophotomètre Jobin et Yvon à égalité de plage (en solution chloroformique à 0,04 g par litre).

Au bout d'un mois d'exposition, et après examen des échantillons tous les quatre jours, on constate que les colorants n<sup>os</sup> 1 et 2 sont nettement altérés, tandis que le n<sup>o</sup> 3 ne l'est que légèrement et le n<sup>o</sup> 4 est intact. L'ixone présente une altération comparable à celle du n<sup>o</sup> 3 et de ce fait doit être classé parmi les colorants de solidité moyenne à la lumière.

**Mésodiphénylènenaphtacène** (V)  $C_{30}H_{16}$ . — On traite 0,01 g de diphénylnaphtacène dia par 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré en agitant pendant une dizaine de minutes. La solution prend une coloration verte. On refroidit dans la glace puis on ajoute 0,01 g de chlorure ferrique anhydre tout en continuant à agiter. La coloration passe au vert foncé puis vire au bleu ardoise. On verse sur glace pilée puis reprend par du chloroforme. Cristaux bleus très foncés.  $F_{inst.} = 441^{\circ}-442^{\circ}$  (après sublimation sous vide).

L'identification des hydrocarbures préparés soit à partir du diphénylnaphtacène dia, soit à partir de l'antio a été effectué en repérant l'allure de leur sublimation suivant une technique déjà décrite <sup>(14)</sup>, soit par leur courbe d'absorption. Enfin on ne constate aucune dépression sensible des points de fusion des mélanges.  $F_{inst.} = 440^{\circ}-441^{\circ}$  (bloc d'or).

*Anal.* : Cal. p. 100 : C, 95,72 ; H, 4,28. — Tr. : C, 95,60 ; H, 4,3.

---

<sup>(14)</sup> DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 (5), 3, 1894.

*Laboratoire de Chimie organique  
du Collège de France.*

# SUR LES NITRURES ET CARBONITRURES DE FER (\*)

Par RAYMOND BRIDELLE

L'introduction d'azote dans les aciers est un problème qui retient de plus en plus l'attention des sidérurgistes, l'azote peut en effet avoir une influence importante sur les propriétés de ces produits métallurgiques. Pour introduire l'azote dans les aciers ordinaires et spéciaux, le métallurgiste a le choix entre de nombreuses méthodes. Parmi ces méthodes, la carbonitruration met, comme l'a montré Pomey, toute une gamme de traitements à la disposition de l'ingénieur qui n'a plus qu'à faire le choix du procédé le mieux adapté à un usage donné. Mais il semble qu'on n'ait pas encore suffisamment précisé la nature des phases qui prennent naissance lors de ces traitements. C'est pourquoi nous nous sommes proposés l'étude physico-chimique des phases qui peuvent se former lorsque du fer se trouve à différentes températures au contact d'une atmosphère à la fois carburante et nitrurante. Nous les avons préparées puis étudiées quant à leur structure, leurs propriétés magnétiques, leur stabilité, leur évolution thermique. Les faits ainsi observés apportent une contribution certaine à la connaissance des phénomènes d'insertion dans les réseaux métalliques. Les spécialistes du ferromagnétisme peuvent trouver de nouveaux documents dans cette étude, car, les carbonitrures sont des phases ferromagnétiques dont le point de Curie varie d'une façon continue, de plusieurs centaines de degrés en fonction de la concentration et de la nature des atomes d'insertion.

Ces phases carbonitrurées dérivent, soit d'un nitrure, soit d'un carbure de fer : aussi leur étude nécessite-t-elle la connaissance préalable exacte des différents nitrures et carbures de fer. Or, si la cémentite et le carbure de Hägg ont leur structure, leur point de Curie et leur stabilité bien déterminés, il n'en va pas de même pour les nitrures où dans certains domaines de graves lacunes existent encore. Nous avons en conséquence, repris l'étude des phases nitrurées que donne le fer avant d'aborder celle des carbonitrures.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 17 juin 1955.



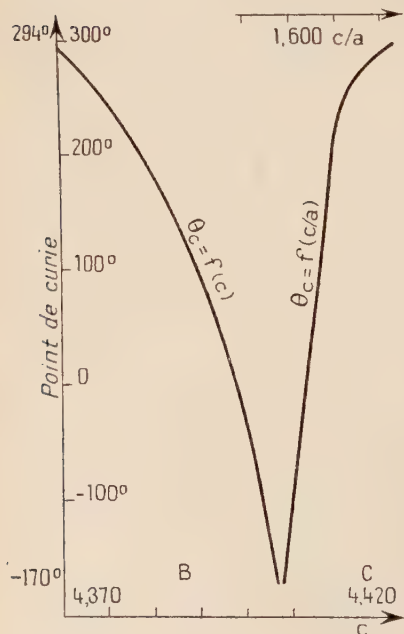
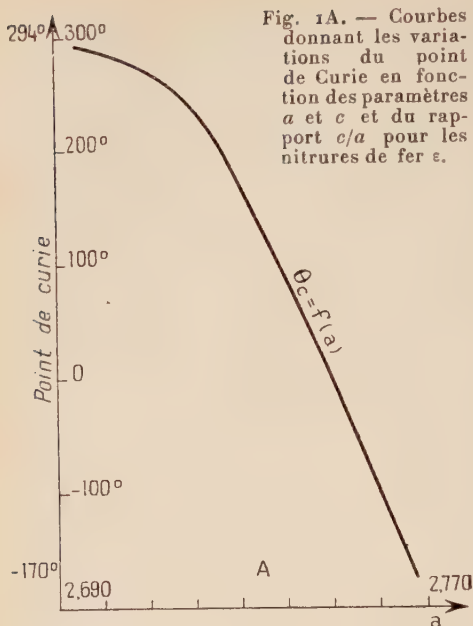
## I. — Contribution à l'étude des nitrures de fer.

De très nombreux auteurs (1 à 20), ont étudié le diagramme fer-azote et leurs diverses observations sont en assez bon accord. La plupart (1) (2) (3) (4) (5) (10) (11) s'accordent à reconnaître, hormis la phase  $\gamma$  cubique à faces centrées, l'existence de deux nitrures de fer :  $\gamma'$  et  $\varepsilon$  de formule  $\text{Fe}_4\text{N}$  et  $\text{Fe}_3\text{N}$ , et dont les arrangements des atomes de fer sont respectivement cubiques à faces centrées et hexagonal. En réalité on ne rencontre pas toujours ces nitrures sous forme de composés aussi bien définis ; ils admettent en effet de larges écarts à la composition stœchiométrique ce qui explique qu'on parle plus couramment de la phase  $\gamma'$  cubique à faces centrées, qui comprend le nitrure  $\text{Fe}_4\text{N}$ , et de la phase  $\varepsilon$  hexagonale qui s'étend approximativement de  $\text{Fe}_3\text{N}$  à  $\text{Fe}_2\text{N}$ , mais qui n'englobe pas le nitrure  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Hägg (6), le premier, mentionne une 4<sup>e</sup> phase  $\zeta$  caractérisée par une structure orthorhombique à faces centrées et représentée par le nitrure  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Jack confirme et développe récemment ces faits (9) (12) (13) (14). Les caractéristiques structurales, les propriétés magnétiques et la stabilité de ces différents nitrures ne sont encore que bien incomplètement connues. Aussi, avant d'entreprendre l'étude des phases carbonitrurées, avons-nous repris celle des nitrures de fer. L'analyse thermomagnétique nous a permis non seulement de déterminer les points de Curie à un degré près, mais encore de préciser les conditions de formation et d'évolution et le processus de destruction de ces phases. Les rayons X et l'analyse chimique nous ont donné l'appui de leurs résultats. Les clichés de rayons X ont été exécutés en rayonnement monochromatique avec étalon de NaCl et dépouillés au microphotomètre, ce qui permet de déterminer les paramètres à un millième d'Angström près. Tous nos échantillons ont été préparés par nitruration par des mélanges ammoniac-hydrogène, de fer pulvérulent de très grande pureté : le jeu incohérent des impuretés (21) se trouve ainsi éliminé. Nous n'exposerons que très brièvement les compléments que nos recherches ont permis d'apporter aux données déjà acquises.

**Phase nitrurée hexagonale.** — Nous avons trouvé que les paramètres de cette phase étaient compris entre deux groupes de valeurs extrêmes :

$$\begin{array}{ll} a_1 = 2,695 \text{ « phase inférieure »} & a_2 = 2,768 \text{ « nitrure limite »} \\ c_1 = 4,371 & c_2 = 4,417. \end{array}$$

Ferromagnétiques ces phases ont un point de Curie situé entre 294° et — 170°. Les courbes 1 représentent la variation de la température du point de Curie en fonction des paramètres et du rap-



port  $c/a$ . Elles ont la même allure et montrent que le point de Curie croît d'une façon continue quand les paramètres décroissent. Stables jusqu'à 420°, les phases nitrurées hexagonales rejettent de l'azote entre 420° et 580°, ce qui fait croître leur point de Curie jusqu'à 294° et décroître leurs paramètres jusqu'à  $a_1$  et  $c_1$ , puis se détruisent entre 580° et 620°, en donnant une phase nitrurée cubique à faces centrées avec mise en liberté d'azote.

L'élévation du point de Curie et la diminution des paramètres sont fonction de la température de chauffage et on peut représenter graphiquement ces variations. Les courbes 2 se rapportent au nitrure caractérisé initialement par ses paramètres  $a = 2,736$ ,  $c = 4,397$  et par son point de Curie à 125°. A chaque phase nitrurée hexagonale correspond un groupe de courbes  $\theta_c = f(T)$ ,  $c = f(T)$ ,  $a = f(T)$  qui montrent que, dans tous les cas, le point de Curie se fixe à 294° et les paramètres se stabilisent aux valeurs  $a_1$  et  $c_1$ .

Fig. 1B et C.  
(Même légende).

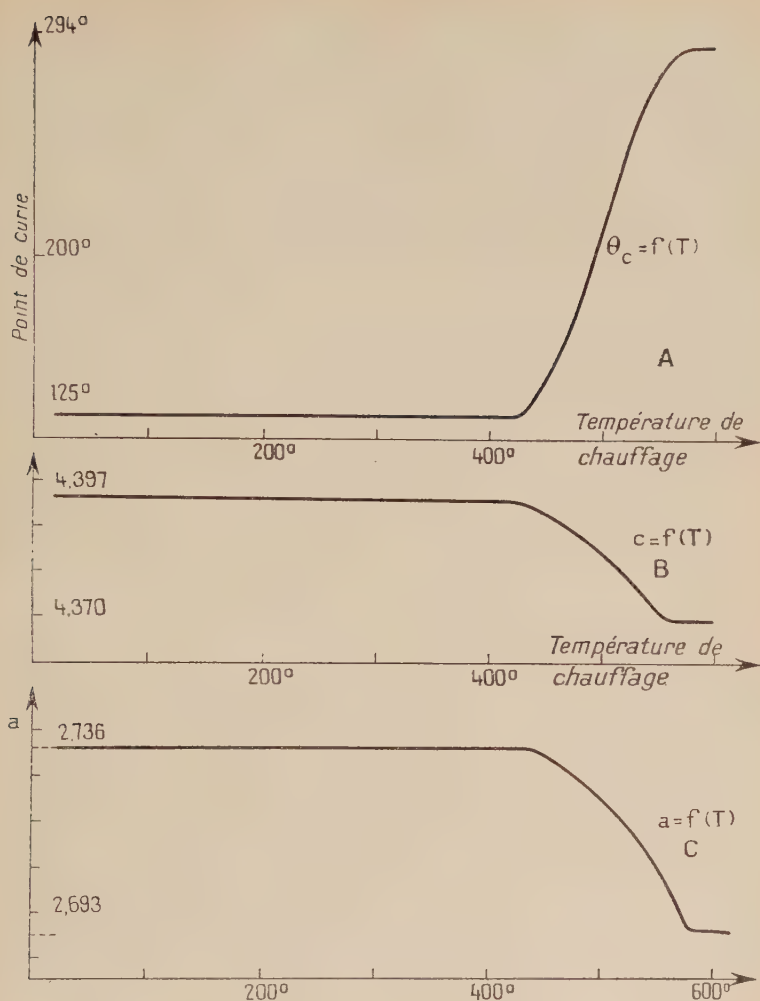


Fig. 2. — Courbes donnant les variations du point de Curie des paramètres  $a$  et  $c$  d'un nitrure  $\epsilon$  en fonction de la température de chauffage.

**Phase nitrurée orthorhombique  $\zeta$ .** — La nitruration de fer ou de sesquioxyde de fer effectuée à 450°, avec un débit de  $\text{NH}_3$ , tel que la dissociation de l'ammoniac donc la pression partielle de l'hydrogène soit négligeable conduit à des phases nitrurées  $\zeta$ , pour lesquelles l'analyse chimique nous révèle toujours plus de 11,1 p. 100 d'azote (entre 11,1 et 11,3 p. 100). Nous avons trouvé pour les paramètres de

cette phase orthorhombique :  $a = 2,757$ ,  $b = 4,820$ ,  $c = 4,418$ . Elle est paramagnétique à température ambiante tout comme la phase limite nitrurée hexagonale. Dans l'azote liquide elle n'est que très faiblement attirée à l'aimant et elle perd cette propriété dès que la température s'élève légèrement. Ces faits nous conduisent à penser que les points de Curie se situent dans une zone dont la limite supérieure serait la température de l'azote liquide ( $-195^{\circ}$ ). Ces phases sont stables jusqu'à  $400^{\circ}$ . Au delà de cette température de l'azote est libéré, la structure orthorhombique fait place à la structure hexagonale et l'évolution devient en tous points identique à celle des phases hexagonales.

**Phase nitrurée cubique à faces centrées  $\gamma'$ .** — Nous avons signalé que l'évolution au delà de  $600^{\circ}$  des nitrures hexagonaux conduisait

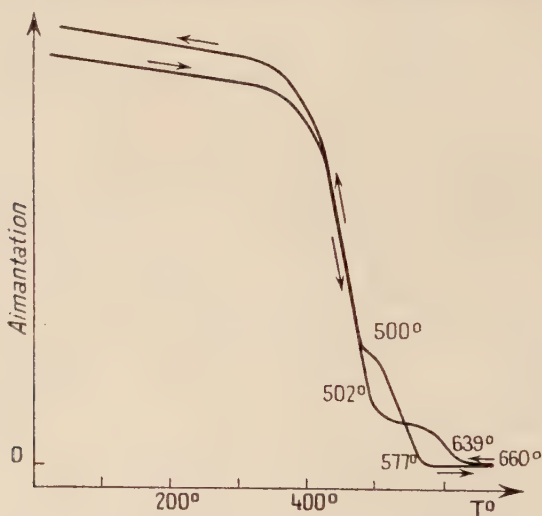


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique d'un nitrure de fer  $\gamma'$  déjà analysé à  $580^{\circ}$ ,  $640^{\circ}$  et  $653^{\circ}$ .

à une phase nitrurée c. f. c., phase nitrurée qu'on peut également préparer par synthèse. Paramètre et point de Curie sont fonction de la teneur en azote :  $a$  varie de 3,786 (5,7 p. 100 de  $N_2$ ) à 3,790 (6,1 p. 100 de  $N_2$ ) alors que le point de Curie passe de  $481^{\circ}$  à  $508^{\circ}$ . Stable jusqu'à  $640^{\circ}$ , le nitrure  $\gamma'$  commence à se détruire vers  $650^{\circ}$  en libérant du fer et de l'azote. Sa destruction, fonction de la température est totale vers  $680^{\circ}$ . Lors du chauffage, le fer  $\alpha$  mis en liberté par cette destruction réagit sur  $Fe_4N$  et passe en phase austénitique  $\gamma$  ( $639^{\circ}$ - $642^{\circ}$ ) au refroidissement ( $575^{\circ}$ - $577^{\circ}$ ) la phase  $\gamma$  évolue en donnant du fer  $\alpha$ . La courbe 3 est une illustration de ces faits.

## II. — Phases carbonitrurées dérivant des nitrures de fer.

A chacun des nitrures de fer étudiés succinctement au chapitre précédent peut être rattachée une phase carbonitrurée qu'on peut préparer de synthèse, par carburation des nitrures de fer, par nitruration des carbures de fer ou par carbonitruration de fer ou de ses oxydes. Deux agents carburants ont été utilisés : 1° l'oxyde de carbone pur, préparé non pas par décomposition par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  de l'acide formique ou de l'acide oxalique; ce qui peut occasionner l'entraînement de soufre et sa fixation sur les produits carburés, mais par la réaction de Boudouart : le gaz carbonique passe sur du charbon de bois chauffé à 1 000° dans un tube d'acier au nickel-chrome; la faible teneur (1 à 2 p. 100) en  $\text{CO}_2$  résiduaire est éliminé par la potasse ; 2° un gaz industriel ayant la composition suivante :

$\text{CO}_2 = 3$  p. 100,  $\text{O}_2 = 1$  p. 100,  $\text{CO} = 37$  p. 100,  $\text{H}_2 = 59$  p. 100, et débarrassé des traces de soufre et de fer carbonyl par passage sur des bâtonnets de verre portés à 210°.

Nous étudierons successivement les carbonitrures dérivant :

- de la phase nitrurée hexagonale compacte  $\epsilon$ ,
- de la phase nitrurée orthorhombique  $\zeta$ ,
- de la phase nitrurée cubique à faces centrées  $\gamma'$ .

**Phases carbonitrurées hexagonales (type  $\text{Fe}_3\text{N}$ ).** — Nous étudions dans cette partie des phases carbonitrurées dont les atomes de fer sont disposés suivant un motif hexagonal compact. On peut considérer que ces phases dérivent du nitrure  $\text{Fe}_3\text{N}$ , par mise en solution solide de carbone, ce qui justifie leur dénomination, la somme  $[\text{C}] + [\text{N}]$  et le rapport  $[\text{C}]/[\text{N}]$  pouvant varier dans de larges mesures.

A notre connaissance Jack (22) est le seul qui, avant nous (23) ait signalé l'existence de ces phases dont il indique quelques modes de préparation, dont il étudie la structure et signale la possibilité d'évolution thermique.

**Préparations.** — Nous avons classé ainsi les méthodes de préparation :

NITRURATION D'UN CARBURE DE FER par l'ammoniac entre 400° et 500° pendant des temps variant de 1 à 70 heures. Le produit de départ est :

- 1° soit une cémentite pure ou une cémentite à l'azote ;
- 2° soit le carbure de Hägg ou le carbonitrure qui en dérive ;
- 3° soit un mélange en différentes proportions de ces carbures ou des 2 carbonitrures.



Dans ces trois cas, il faut dépasser le « seuil de réaction » c'est-à-dire le temps nécessaire à la formation d'une phase à structure hexagonale, l'action ultérieure et prolongée de l'ammoniac ne modifiant pas cette structure.

**CARBURATION DE NITRURES DE FER  $\gamma'$**  de structure cubique à faces centrées et  $\epsilon$  de structure hexagonale à  $450^\circ$ . Le gaz carburant est soit le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$ , soit l'oxyde de carbone pur.

**CARBONITRURATION DE FER OU DE SESQUIOXYDE DE FER**, à des températures comprises entre  $450^\circ$  et  $550^\circ$ . On peut orienter à volonté la réaction vers la formation de phases plus ou moins riches en azote en agissant par exemple sur la composition du mélange carbonitrurant. Comme nous le verrons (chapitre III) cette préparation peut conduire à l'obtention d'autres phases carbonitrurées et à la coexistence de plusieurs de ces phases.

**EVOLUTION CONTRÔLÉE SOUS VIDE** de phases hexagonales elles-mêmes carbonitrurées pour l'obtention de certaines teneurs en N et en C.

Les difficultés rencontrées pour l'obtention de phases nitrurées rigoureusement homogènes subsistent dans la préparation des phases carbonitrurées. En effet, le gaz carburant ou nitrurant voit sa composition se modifier dès qu'il commence à réagir, de sorte que l'action carburante ou nitrurante du gaz est plus faible en queue du tube qu'en tête. L'analyse structurale est, ici encore, impuissante à révéler cette hétérogénéité que seule l'analyse thermomagnétique permet de mettre en évidence. Cet inconvénient est surtout sensible lors des préparations qui ne nécessitent qu'un faible temps de passage du gaz (de l'ordre de quelques heures). Nous y avons remédié en ne préparant que de faibles quantités de produits : le nitrure, le carbure, le fer ou l'un de ses oxydes sont déposés en couche mince uniforme à l'intérieur du tube à réaction sur une longueur n'excédant pas 3 cm. Une autre cause d'hétérogénéité qu'il est plus difficile d'éviter est due au dépôt de carbone qui se forme sur les phases carbonitrurées par passage prolongé du gaz carburant. Cette hétérogénéité rend le contrôle chimique assez délicat.

**Contrôle chimique.** — Nous avons rejeté pour nos expériences toutes les phases présentant une teinte non uniforme : les phases carbonitrurées exemptes de carbone de dépôt sont gris acier.

Dans tous les échantillons nous avons caractérisé la présence d'azote et de carbone :

- par l'analyse chimique microkjeldahl, grille),
- par chauffage sous vide à  $800^\circ$  : l'échantillon dégazé à  $1000^\circ$  pesé avec précision est chauffé sous vide à  $800^\circ$  en prenant toutes les précautions utiles pour éviter l'entraînement de fines particules.

On constate :

1° une perte de poids due au départ d'azote (en très bon accord avec les résultats du microkjeldahl),

2° l'apparition de cémentite ce qui prouve que l'échantillon renferme du carbone.

Ces essais montrent que toutes ces préparations conduisent à des carbonitrures.

**Etude structurale.** — Les diagrammes X révèlent que ces phases carbonitrurées ont toutes une structure hexagonale compacte du type  $\text{Fe}_3\text{N}$ ; nous avons enregistré, d'un échantillon à l'autre, des variations dans les valeurs de  $a$  et de  $c$ . Les paramètres se situent en effet entre 2 groupes de valeurs extrêmes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = 2,693 \\ c_1 = 4,370 \\ a_2 = 2,762 \\ c_2 = 4,414 \end{array} \right. \text{ carbonitrure limite.}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles indiquées par Jack qui a trouvé que  $a$  varie de 2,706 à 2,751 et  $c$  de 4,361 à 4,408.

Dès le début de la nitruration d'un carbure, on note l'existence du carbonitrure ayant les paramètres minima ( $a_1 = 2,693$  et  $c_1 = 4,370$ ). Le carbonitrure présentant les paramètres maxima ( $a_2 = 2,762$  et  $c_2 = 4,414$ , que nous appellerons « carbonitrure limite » ne se forme que par action prolongée de l'ammoniac sur ce même carbure de fer. Ce fait nous conduit à examiner comment se forme la phase carbonitrurée hexagonale, aux dépens d'un carbure de fer.

**Etude de la formation des phases carbonitrurées hexagonales.** —

a) Suivons par exemple, l'évolution subie par le carbure de Hägg soumis à l'action de l'ammoniac à  $490^\circ$ . L'ammoniac est envoyé dans le tube à un débit constant de 10 litres/heure. Le carbure de Hägg subsiste pur, jusqu'au temps  $t$  où apparaît une phase hexagonale dont la quantité augmente progressivement aux dépens du carbure de Hägg; l'action ultérieure de l'ammoniac ne modifie pas la structure de la phase hexagonale, mais fait varier les paramètres qui se fixent à une valeur déterminée (temps  $t''$ ); ensuite l'ammoniac ne provoque plus aucune modification.

Si nous examinons la variation des paramètres de la phase hexagonale carbonitrurée, de l'instant de sa formation, c'est-à-dire de l'instant  $t$  à l'instant  $t'''$  où se fixent les paramètres, nous constatons que cette variation se fait en trois stades (fig. 4).

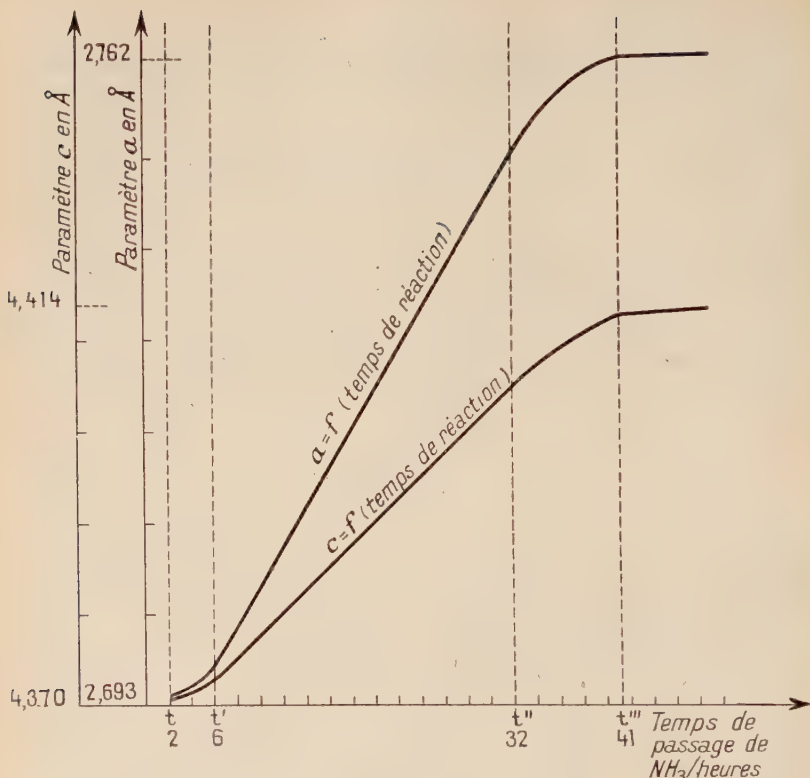


Fig. 4.

1) de  $t$  à  $t'$  variation insensible des paramètres en fonction du temps, l'action de l'azote ayant pour effet de transformer en phase hexagonale le carbure de Hägg orthorhombique,

2) de  $t'$  à  $t''$  variation continue des paramètres de la phase hexagonale en fonction du temps,

3) de  $t''$  à  $t'''$  variation insensible des paramètres qui se stabilisent aux valeurs  $a_2$  et  $c_2$ .

Dans les conditions d'expériences indiquées, nous avons enregistré :  $t = 2$  heures ;  $t' = 6$  heures ;  $t'' = 32$  heures ;  $t''' = 41$  heures, l'action de l'ammoniac a duré 70 heures.

Nous avons également suivi par rayons X la formation de phases hexagonales carbonitrurées par nitruration de cémentite et de mélanges cémentite-carbure de Hägg : nous obtenons des courbes d'allure identique à celle de la figure 4. Seules diffèrent les valeurs de  $t$ ,  $t'$ ,  $t''$  et  $t'''$  lorsque débit et température sont modifiés. L'ammo-

niac agissant à  $450^\circ$  sur de la cémentite pure a permis d'obtenir la phase « carbonitrure limite » en 21 heures.

Nous voyons que, par action de l'ammoniac qui permet de fixer de l'azote sur le carbure de Hägg ou sur la cémentite, se forment toute une série de phases carbonitrurées hexagonales jusqu'à obtention de la phase limite.

**Détermination des points de Curie.** — Toutes les phases carbonitrurées hexagonales sont ferromagnétiques, mais pour certaines d'entre elles, le ferromagnétisme ne se manifeste qu'après un refroidissement

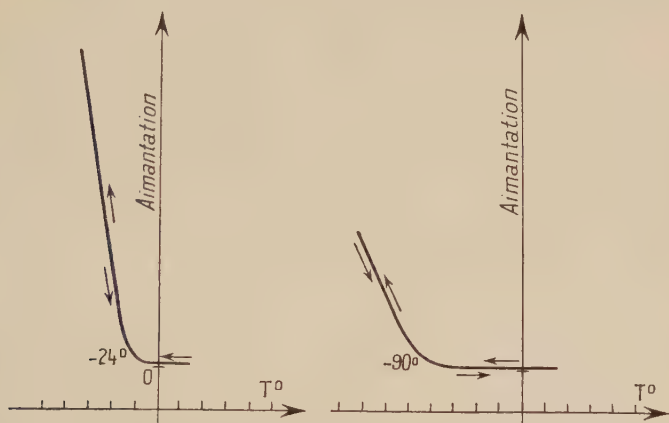


Fig. 5. — Courbes thermomagnétiques de carbonitrures paramagnétiques à température ambiante.

dissement énergétique (par le mélange neige carbonique-acétone ou par l'azote liquide) (fig. 5). L'analyse thermomagnétique ou « cryomagnétique » permet de déterminer pour chacune de ces phases un point de Curie. Le tableau I résume les résultats obtenus pour quelques phases carbonitrurées caractérisées par leurs paramètres. Nous pouvons, à l'aide de ces différents groupes de valeurs, représenter graphiquement la variation de la température du point de Curie en fonction de  $a$  (courbe 6a) de  $c$  (courbe 6b) et du rapport  $c/a$  (courbe 6c).

Ces courbes présentent toutes trois la même allure générale : elles seront interprétées au paragraphe 7. Les courbes thermomagnétiques ne sont plus réversibles si le chauffage est mené au delà d'une certaine température : ce fait appelle une étude de l'évolution thermique.

TABLEAU I

*Température du point de Curie.*

<i>c</i> . .	388°	380°	330°	310°	288°	266°	256°	145°	85°	25°	—90°
<i>a</i> . .	2,693	2,693	2,694	2,695	2,707	2,717	2,721	2,743	2,748	2,753	2,762
<i>c</i> . .	4,370	4,370	4,370	4,371	4,374	4,380	4,383	4,395	4,400	4,407	4,414
<i>c/a</i> . .	1,623	1,623	1,622	1,621	1,616	1,612	1,610	1,602	1,601	1,600	1,598

Les paramètres et la valeur du rapport *c/a* pour différentes phases carbonitrurées hexagonales.

**Evolution thermique.** — Le chauffage d'une phase hexagonale carbonitrurée donne naissance à divers phénomènes : de l'azote est libéré, les paramètres varient sans que la structure ne change, le point de Curie se déplace. Mais si l'évolution continue, la structure hexagonale disparaît pour faire place à une structure cubique à faces centrées appartenant à un composé ferromagnétique stable dans une zone restreinte de températures, puis à la structure orthorhombique de la cémentite.

**EVOLUTION THERMIQUE SANS APPARITION DE PHASE NOUVELLE.** — Le « carbonitruite limite » paramagnétique à température ordinaire ne subit aucune évolution par des chauffages successifs à 365°, 391°, 420°, 465° (courbes 7*a*). Par contre, après un chauffage mené à 480° (courbe 7*b*), nous constatons que la phase est devenue ferromagnétique et présente un point de Curie à 67°. Un nouveau chauffage à 491° fait croître considérablement l'intensité d'aimantation et fait passer le point de Curie à 144°; des chauffages répétés amènent finalement ce point à 388°.

— La courbe 8*a* reproduit le cycle thermomagnétique d'un carbonitruite obtenu par nitruration prolongée d'un mélange de carbure de Hägg et de cémentite tous deux à l'azote. Le composé montre une faible aimantation à température ambiante, caractère qu'il garde après chauffage à 421° (courbe réversible). Par contre, après un chauffage à 464°, son aimantation s'est fortement accrue et il présente un point de Curie à 157° (courbe 8*b*). Les courbes 8*c*, 8*d*, 8*e* montrent que par chauffages successifs à 500°, 528° et 568°, ce point atteint 270°, 334° et 388°.



— La courbe 9 correspond à un carbonitrure ( $a = 2,695$ ,  $c = 4,371$ ) obtenu par nitruration du carbure de Hägg à l'azote : elle montre que le point de Curie à  $311^\circ$  de ce corps n'est pas modifié par chauffage à  $416^\circ$  mais par chauffage à  $448^\circ$  ce point se déplace et se fixe à  $325^\circ$ . Si l'on porte le produit à  $510^\circ$  puis à  $576^\circ$  et enfin à  $580^\circ$ , le point de Curie passe successivement de  $325^\circ$  à  $350^\circ$  puis à  $388^\circ$ , température à laquelle il se fixe.

— La courbe correspondant à un carbonitrure ( $a = 2,730$ ,  $c = 4,387$ ) préparé par carbonitruration directe de sesquioxyde de fer montre le point de Curie de la phase carbonitrurée à  $226^\circ$ , réversible après chauffage à  $454^\circ$  ; par des chauffages successifs à  $460^\circ$ ,  $523^\circ$ ,  $544^\circ$  et  $601^\circ$  ce point prend les valeurs  $268^\circ$ ,  $351^\circ$ ,  $385^\circ$  et  $387^\circ$ .

— La figure 10 reproduit le cycle d'un carbonitrure ( $a = 2,748$ ,  $c = 4,400$ ) obtenu par

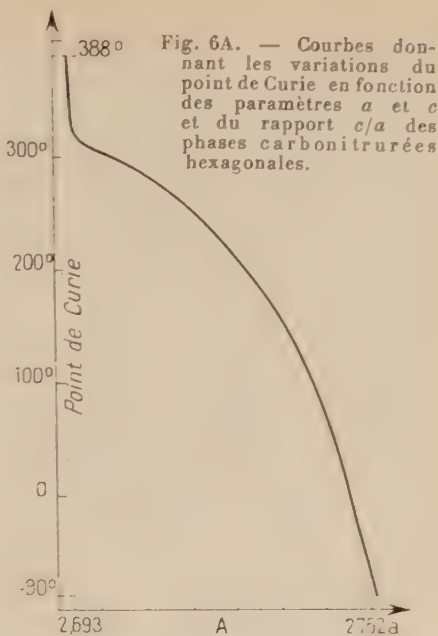


Fig. 6B et C.  
(Même légende).

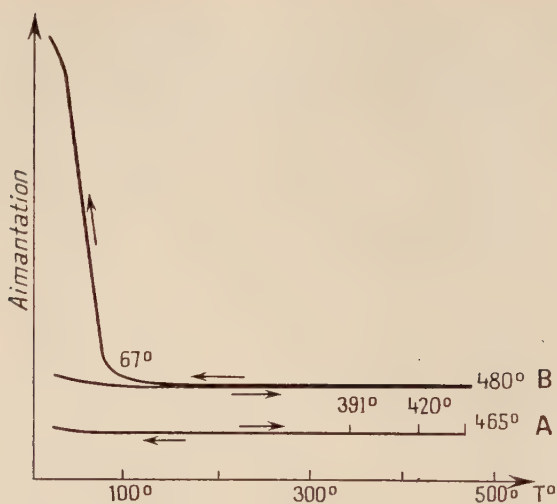


Fig. 7.

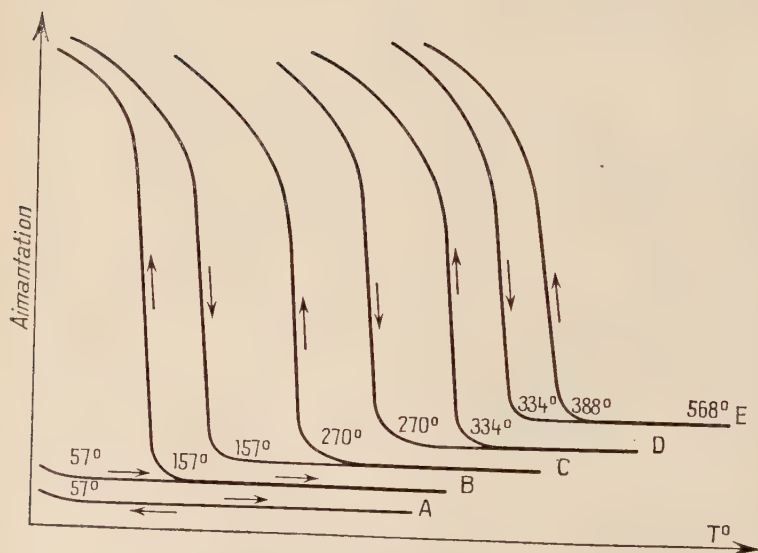


Fig. 8.

une carburation de 20 heures à  $450^{\circ}$  d'un nitrure type  $\text{Fe}_4\text{N}'$ , cubique à faces centrées dont la température du point de Curie  $84^{\circ}$  n'a pas été modifiée par chauffage à  $421^{\circ}$ . Elle montre après chauffage à  $558^{\circ}$  au refroidissement une augmentation notable de l'intensité d'aimantation et un point de Curie situé à  $330^{\circ}$ . Des chauffages ultérieurs font encore croître le point de Curie qui se fixe alors à  $388^{\circ}$ .

Dans tous les cas, si le chauffage se poursuit à température plus élevée, apparaît une nouvelle phase, mais la température du point de Curie de la

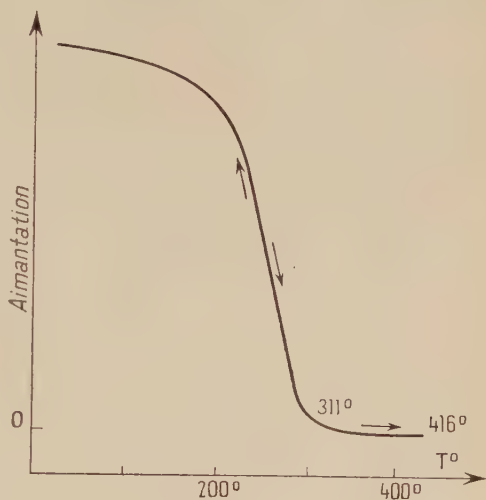


Fig. 9.

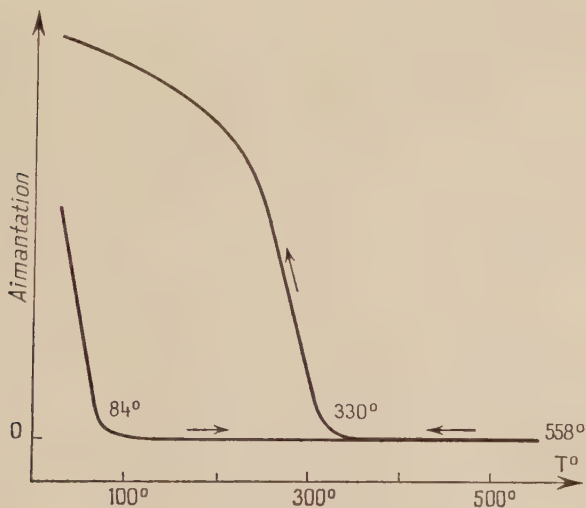


Fig. 10.

phase hexagonale qui subsiste se maintient à une température voisine de  $388^{\circ}$ .

Les rayons X nous permettent également de suivre l'évolution de ces phases carbonitrurées. Nous pouvons étudier simultanément la variation des paramètres et du point de Curie d'une phase carboni-

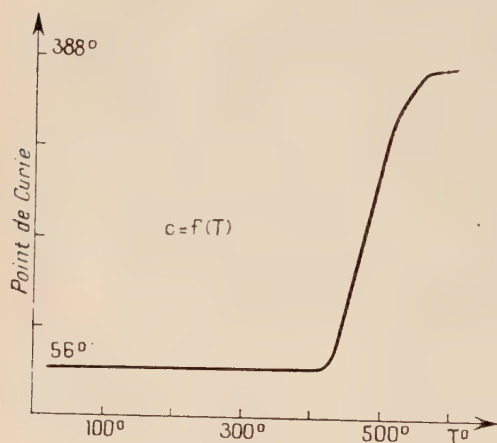


Fig. 11.

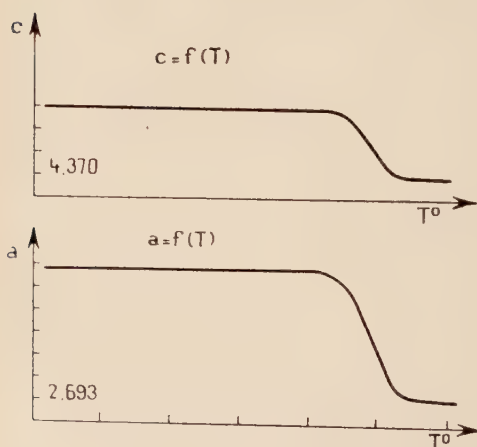


Fig. 12.

trurée en fonction de la température à laquelle elle est portée. Voici en exemple (tableau II et courbes 11 et 12 les résultats afférents à un carbonitride dont l'évolution est schématisée par les courbes thermomagnétiques de la figure 8).

TABLEAU II

Température de chauffage °C	Paramètre $a$ (Å)	Paramètre $c$ (Å)	Température du point de Curie °C
—	2,749	4,400	56
350	2,749	4,400	56
421	2,749	4,400	56
464	2,742	4,395	157
500	2,715	4,380	270
528	2,693	4,370	334
568	2,693	4,370	388

De semblables courbes peuvent être tracées pour les différentes phases hexagonales : elles présentent toutes la même allure et toujours la température limite du point de Curie s'établit à 388°, alors que les paramètres prennent les valeurs :

$$a_1 = 2,693 \quad \text{et} \quad c_1 = 4,370.$$

Ces différents résultats nous permettent de résumer le processus d'évolution thermique des phases carbonitrurées hexagonales :

— Toutes les phases carbonitrurées sont stables jusqu'à une température de l'ordre de 450°.

— Entre 450° et 600° de l'azote est libéré ce qui entraîne d'une part l'augmentation du point de Curie qui se fixe finalement à 388°, d'autre part la diminution des paramètres qui se stabilisent aux valeurs limites  $a_1 = 2,693$ ,  $c_1 = 4,370$ . Ce point de Curie et ces paramètres caractériseront le carbonitrure dit « phase inférieure ». Le carbonitrure limite en évoluant donne donc toute la série des phases carbonitrurées rencontrées lors de l'étude de la nitruration des carbures de fer (§ 5).

— Au delà de 600°, se produit une décomposition qui donne naissance à d'autres phases : c'est ce phénomène que nous allons étudier maintenant.



EVOLUTION THERMIQUE AVEC PASSAGE AU CARBONITRURE CUBIQUE A FACES CENTRÉES. — Nous exposerons d'abord l'évolution de la « phase inférieure » ( $\theta_c = 388^\circ$ ) puis généralisant nos observations l'évolution d'une phase carbonitrurée hexagonale quelconque.

*Evolution de la « phase inférieure ».* — Le cycle 13a (fig. 13), effectué jusqu'à  $610^\circ$  indique l'existence, au refroidissement de 3 anomalies : à  $480^\circ$ ,  $377^\circ$  et  $217^\circ$ . Le diagramme X révèle, à côté de la « phase inférieure » non évoluée, la présence d'une phase type  $\text{Fe}_4\text{N}$  et de faibles quantités de fer  $\alpha$  et de cémentite. La « phase inférieure » a subi une décomposition partielle en donnant une phase  $\gamma'$  type  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\theta_c = 480^\circ$ ) de la cémentite ( $\theta_c = 217^\circ$ ) et du fer  $\alpha$  alors que son propre point de Curie est passé de  $388^\circ$  à  $377^\circ$ .

Sur le cycle 13b conduit jusqu'à  $622^\circ$ , on note au chauffage les 3 anomalies observées au refroidissement du cycle précédent ( $217^\circ$ ,  $377^\circ$  et  $480^\circ$ ) et une décroissance continue et légère de l'aimantation de  $500^\circ$  à  $622^\circ$ . Le refroidissement montre que la quantité de phase  $\gamma'$  ( $\theta_c = 476^\circ$ ) et de cémentite ( $\theta_c = 218^\circ$ ) ont augmenté aux dépens de la phase hexagonale ( $\theta_c = 374^\circ$ ). La quantité de fer  $\alpha$  s'est aussi notablement accrue : c'est lui qui est cause de la remontée de l'aimantation à  $612^\circ$ . Cette température est voisine de celle de l'eutectode du système fer-azote.

Le cycle 13c mené jusqu'à  $630^\circ$  montre la disparition totale de la phase  $\varepsilon$  et la coexistence de fer  $\alpha$ , de cémentite et d'une phase  $\gamma'$  ( $\theta_c = 471^\circ$ ). Il apparaît que les quantités de fer  $\alpha$  et de cémentite ont augmenté alors que la proportion de phase  $\gamma'$  a diminué. La température et l'évolution du point de Curie d'une part, la stabilité de cette phase d'autre part, montrent que nous sommes en présence d'une phase nitrurée  $\text{Fe}_4\text{N}$  modifiée par la mise en insertion de carbone (cf. chapitre III).

Un cycle thermomagnétique effectué directement jusqu'à  $630^\circ$  sur la « phase inférieure » nous révèle les mêmes phénomènes mais dans ce cas :

— des traces de phase hexagonale subsistent, marquées par une légère anomalie de la courbe d'aimantation vers  $360^\circ$ .

— la quantité de phase  $\gamma'$  qui a évolué est relativement faible : il y a moins de fer  $\alpha$ . On voit que des chauffages successifs arrêtés à des températures intermédiaires provoquent une destruction plus accentuée de la phase carbonitrurée hexagonale et de la phase  $\gamma'$  qu'un chauffage direct.

*Evolution d'une phase carbonitrurée hexagonale quelconque.* — L'examen de la destruction entre  $600^\circ$  et  $630^\circ$  de phases carbonitrurées hexagonales autres que la « phase inférieure » montre une évolution analogue. En effet on a toujours :

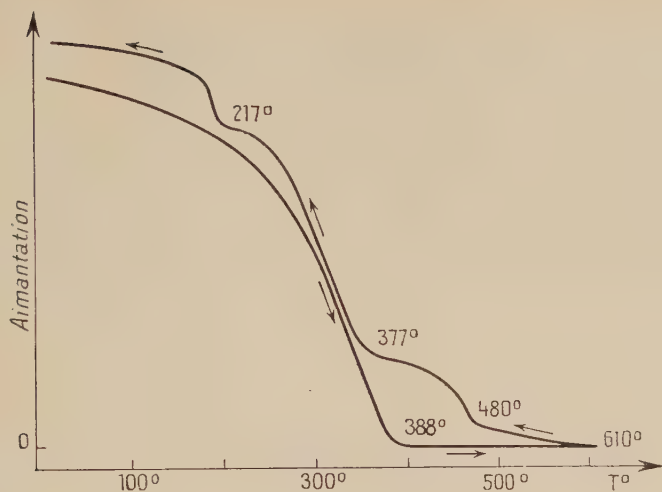


Fig. 13a.

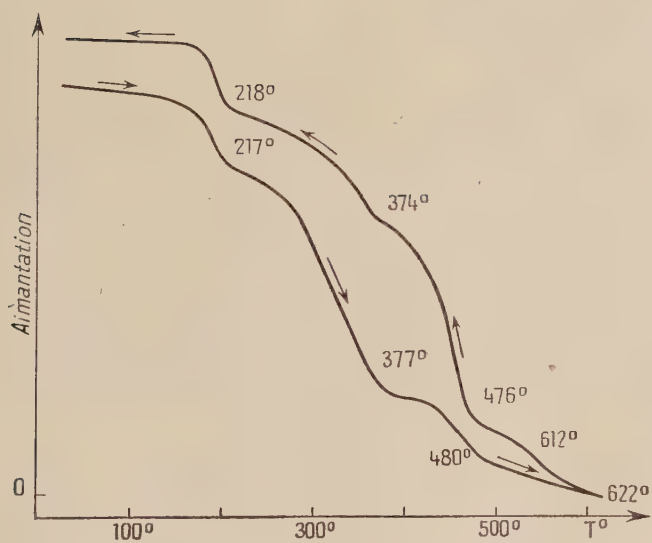


Fig. 13b.

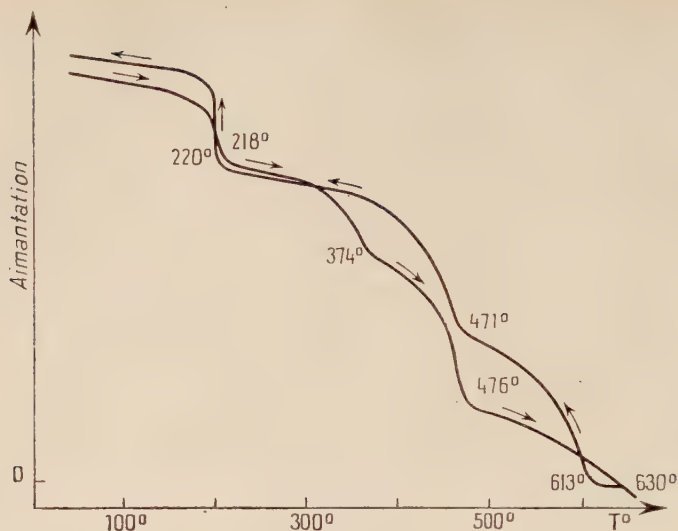
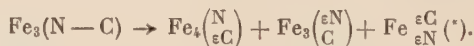


Fig. 13c.

- 1) une remontée de l'aimantation due à l'apparition de fer  $\alpha$ ,
- 2) le point de Curie de la phase carbonitrurée  $\gamma'$  ( $471^\circ$  à  $490^\circ$ ),
- 3) le point de Curie de la phase hexagonale ( $354^\circ$  à  $375^\circ$ ),
- 4) le point de Curie de la « cémentite à l'azote » ( $214^\circ$  à  $222^\circ$ ).

La comparaison des points de Curie et des paramètres des phases nitrurées  $\epsilon$  (chapitre I<sup>er</sup>) et des phases carbonitrurées  $\epsilon$  révèlent que la structure hexagonale de  $\text{Fe}_3\text{N}$  admet un taux élevé d'insertion en carbone. Le nitrure  $\gamma'$ , par contre, ne tolère que de très faibles insertions de carbone : dans cette phase, le rapport  $[\text{C}]/[\text{N}]$  est très faible. Lorsqu'une phase type  $\text{Fe}_4\text{N}$  se produit aux dépens d'un carbonitrure hexagonal, elle entraîne la majeure partie de l'azote, laissant du carbone et du fer disponibles. Ce carbone, très actif, dont la diffusion dans le fer est favorisée par l'azote, va former une cémentite nitrurée caractérisée par un rapport  $[\text{C}]/[\text{N}]$  très grand. Il reste du fer qui n'a pas pu entrer dans l'une ou l'autre phase, fer très faiblement carburé et nitruré. Le mécanisme de destruction peut se schématiser ainsi :



(\*)  $\epsilon$  a ici la signification qu'il a en physique : très peu. Ne pas confondre avec  $\epsilon$  lettre qui désigne la phase hexagonale nitrurée et par analogie carbonitrurée.

EVOLUTION THERMIQUE AVEC PASSAGE DIRECT A LA CÉMENTITE. — La courbe 14 montre l'évolution d'une phase hexagonale ( $\theta_c = -30^\circ$ ) avec apparition de cémentite. Au chauffage, l'aimantation nulle commence à croître à  $605^\circ$  et s'annule à  $734^\circ$ . Le refroidissement, à partir de  $750^\circ$ , montre une remontée d'aimantation à  $700^\circ$  et un point de Curie à  $218^\circ$ . La remontée d'aimantation est imputable au fer dont la quantité augmente très rapidement par suite de la destruction de la phase  $\gamma'$  ( $630^\circ$ ). A  $734^\circ$ , la ferrite dissout  $\text{Fe}_3\text{C}$  et passe en phase austénitique. Au refroidissement l'austénite  $\gamma$  se détruit et donne du fer  $\alpha$  à partir de  $700^\circ$  (recalescence). Les rayons X révèlent la présence de fer  $\alpha$  et de cémentite.

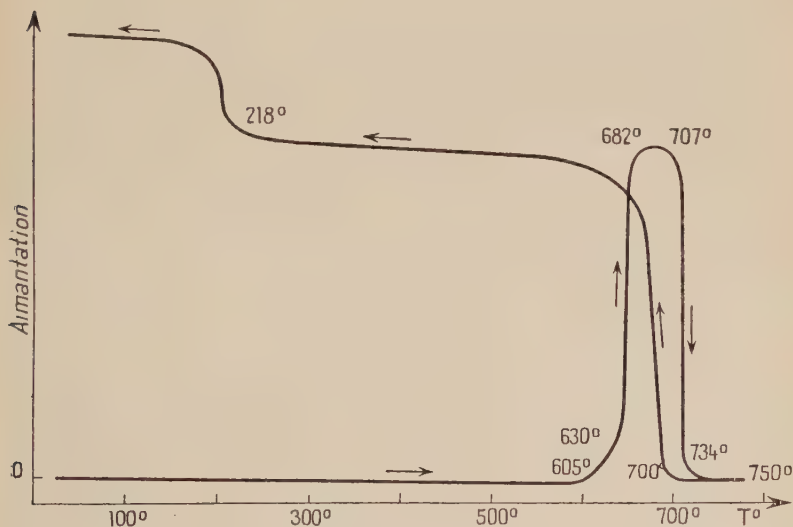


Fig. 14.

L'étude complète de l'évolution thermique des phases carbonitrurées hexagonales montre donc que, stables jusqu'à  $450^\circ$ , ces phases s'appauvrissent en azote entre  $450^\circ$  et  $600^\circ$ , tout en conservant leur structure hexagonale, puis se décomposent totalement entre  $600^\circ$  et  $635^\circ$ .

**Interprétation des résultats.** — Certains phénomènes observés lors de l'évolution thermique ont déjà été expliqués dans le paragraphe précédent. Nous donnons ici notre interprétation des variations des paramètres et du point de Curie des phases hexagonales carbonitrurées. On peut considérer qu'un carbonitruure hexagonal résulte de la

substitution partielle de l'azote par le carbone dans  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Pour fixer l'influence de cette substitution, nous reprendrons la méthode préconisée par Jack (3) à savoir comparer un nitrure et un carbonitrure tel que le pourcentage atomique de l'azote dans le nitrure soit égal au pourcentage atomique (C + N) dans le carbonitrure.

Dans le tableau suivant, nous avons porté les valeurs des paramètres et du point de Curie des phases limites nitrurées et carbonitrurées et d'une phase intermédiaire. L'examen de ce tableau nous permet de constater :

- que le carbone fait croître le point de Curie des nitrures,
- que les paramètres sont abaissés légèrement par substitution partielle de l'azote par le carbone.

N ou C + N p. 100 ato.	23,9 p. 100 (limite inférieure)		31 p. 100		33,3 p. 100 (limite supérieure)	
	Nitrure	Carbo- nitrure	Nitrure	Carbo- nitrure	Nitrure	Carbo- nitrure
$a$ . . . . .	2,695	2,693	2,739	2,734	2,768	2,762
$c$ . . . . .	4,371	4,370	4,397	4,391	4,417	4,414
$\theta_c$ . . . . .	294°	388°	110°	202°	— 170°	— 90°

Nos résultats confirment ceux de Jack (3). Cet auteur a essayé de chiffrer cet abaissement en fonction du taux  $[\text{C}]/[\text{N}]$ , mais l'hétérogénéité des produits (coexistence de plusieurs phases, carbone de dépôt) non décelable par rayons X s'oppose à des conclusions fermes. Nous nous bornerons également à ce résultat qualitatif, car les déterminations de carbone et d'azote sont très délicates. A l'aide de ces constatations nous pouvons interpréter les courbes  $\theta_c = f(a)$  et  $\theta_c = f(c)$  d'allure générale identique. Ces courbes comprennent 2 parties bien distinctes :

- une partie AB où le point de Curie croît de — 90° à 320° alors que les paramètres décroissent ( $a$  de 2,762 à 2,693,  $c$  de 4,414 à 4,370)
- une partie BC où le point de Curie continue à croître jusqu'à 388° alors que les paramètres ne varient sensiblement plus.

Or dans le cas du nitrure hexagonal  $\text{Fe}_3\text{N}$  (chapitre I<sup>er</sup>) nous n'observons qu'une branche de courbe analogue à la partie AB et qui traduit le fait que le point de Curie croît d'une façon continue lorsque les paramètres décroissent. Les variations du point de Curie et des paramètres sont donc modifiées par la présence de carbone.

Par chauffage d'un carbonitrure caractérisé par un certain taux  $[\text{C}] + [\text{N}]$ , de l'azote est libéré, le taux en carbone restant constant.



La somme  $[C] + [N]$  diminue et le rapport  $[C]/[N]$  croît ce qui explique la décroissance des paramètres et l'augmentation du point de Curie.

D'autre part, nous avons constaté que les diverses méthodes de préparation conduisent uniquement à des carbonitrures dont le point de Curie est inférieur à  $320^\circ$  (AB). Les phases à point de Curie supérieur à  $320^\circ$  (BC) ne s'obtiennent que par évolution thermique à une température supérieure à  $530^\circ$ .

Voici l'interprétation que nous donnerons de ces phénomènes : nous admettrons qu'à chaque point de Curie correspondent une concentration  $[C] + [N]$ , et un rapport  $[C]/[N]$  bien définis : la température du point de Curie croît avec le rapport  $[C]/[N]$ . Or nous constatons que le rapport  $[C]/[N]$  correspondant au  $\theta_c$   $320^\circ$  ne peut être augmenté par fixation directe d'azote ou de carbone, respectivement sur un carbure ou un nitrure. C'est également ce point de Curie  $320^\circ$  qui est atteint par évolution thermique à température inférieure à  $530^\circ$ , alors que les paramètres ont les valeurs limites  $a_1$  et  $c_1$  (point B de la courbe).

Nous pensons qu'au point B nous sommes en présence d'une phase carbonitrurée hexagonale dont le rapport  $[Fe]/[C] + [N]$  est très voisin du rapport  $[Fe]/[N]$  de la phase nitrurée inférieure. Dans cette phase le carbone serait substitué à l'azote dans certains « sites » normalement occupés dans le nitrure, et pourrait également s'insérer.

Le chauffage de cette phase entre  $530^\circ$  et  $600^\circ$  provoque le départ de faibles quantités d'azote. La somme  $[C] + [N]$  diminue peu mais le rapport  $[C]/[N]$  augmente très sensiblement par départ d'azote. Les « sites » ainsi libérés seraient immédiatement occupés par le carbone inséré qui passe ainsi en substitution. La teneur en N diminuant, le rapport  $[Fe]/[C] + [N]$  tend vers la valeur  $[Fe]/[N]$  du nitrure inférieur : le rapport  $[C]/[N]$  augmente ce qui expliquerait l'augmentation du point de Curie de  $320^\circ$  à  $388^\circ$  car on sait que le point de Curie croît quand le taux  $[C]/[N]$  croît. Les paramètres ne sont sensiblement pas affectés par la vacance de certaines lacunes précédemment occupées ni par la substitution de ces faibles quantités d'azote par du carbone. Cette évolution du point de Curie et la stabilité de  $a$  et de  $c$  rendent compte de la partie BC des courbes  $\theta_c = f(a)$  et  $\theta_c = f(c)$ . Cette interprétation permet également de comprendre les faibles abaissements du point de Curie constatés lors de l'évolution de la phase inférieure et d'une manière générale lors de l'évolution de toute phase carbonitrurée hexagonale. C'est que toute phase carbonitrurée hexagonale rejette, en se détruisant, de l'azote du carbone et du fer.

**Phases carbonitrurées orthorhombiques (type  $Fe_2N$ ).** — La carburation à  $450^\circ$  par l'oxyde de carbone pur, pendant des temps variant de 1 à 15 minutes, de nitrures de fer  $\epsilon$  à la limite supérieure d'insertion

( $\sim\text{Fe}_2\text{N}$ ) et de nitrures orthorhombiques  $\zeta$  conduit à des phases carbonitrurées dont les diagrammes X sont très voisins de ceux des carbonitrures  $\epsilon$  limites, mais dont les propriétés magnétiques sont très différentes : ces phases sont en effet fortement ferromagnétiques à température ambiante, alors que les phases  $\epsilon$  limites sont paramagnétiques dans les mêmes conditions.

Nous sommes donc en présence de nouvelles phases dont nous nous proposons de préciser la nature et les propriétés.

**Etude structurale.** — A première vue, les diagrammes X semblent identiques à ceux des phases carbonitrurées  $\epsilon$  limites : on note la même succession des raies avec des intensités comparables. Une étude plus approfondie nous permet de constater :

- le dédoublement de certaines raies,
- un déplacement important qui affecte toutes les raies, si bien que le dépouillement en structure hexagonale devient impossible et qu'on est conduit à envisager une maille orthorhombique, comme dans le cas des nitrures  $\zeta$ .

D'un échantillon à l'autre, les paramètres de la maille orthorhombique sont légèrement variables. Voici les paramètres limites observés :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = 2,757 \\ b_1 = 4,825 \\ c_1 = 4,405 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} a_2 = 2,746 \\ b_2 = 4,842 \\ c_2 = 4,370. \end{array} \right.$$

Les paramètres  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  s'observent dès la première minute de carburation, les paramètres  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  après une carburation plus poussée ou par évolution thermique de carbonitrures  $\zeta$  eux-mêmes.

**Etude thermomagnétique.** — Les carbonitrures orthorhombiques sont tous ferromagnétiques à température ambiante : leur point de Curie se situe entre  $288^\circ$  et  $350^\circ$ . Les cycles thermomagnétiques cessent d'être réversibles si le chauffage est mené au-delà de  $460^\circ$ , température à laquelle se produit une évolution thermique, faits qu'illustrent bien les courbes suivantes.

— La courbe 15 reproduit deux cycles successifs menés respectivement à  $400^\circ$  et  $450^\circ$  : le point de Curie à  $288^\circ$  de la phase carbonitrurée n'est pas modifié ;

— Un chauffage jusqu'à  $486^\circ$  (courbe 16) provoque une décomposition partielle : on note 2 points de Curie à  $337^\circ$  et à  $253^\circ$ . Le diagramme X nous révèle la présence d'une structure « carbure de Hägg » et de la structure orthorhombique de la phase carbonitrurée initiale ( $\theta_c = 288^\circ$ ) dont les paramètres et le point de Curie sont modifiés ( $\theta_c = 337^\circ$ ).

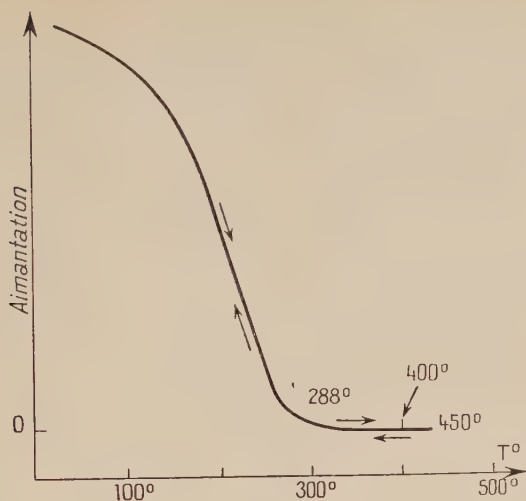


Fig. 15.

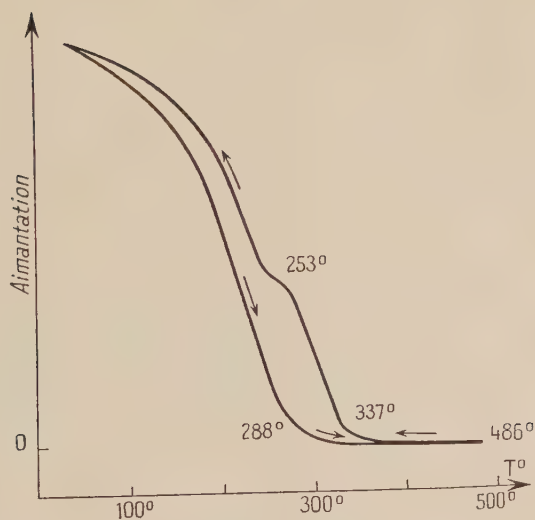


Fig. 16.

— La courbe 17 montre que cette destruction se poursuit entre  $486^{\circ}$  et  $506^{\circ}$  : la quantité de carbure de Hägg croît aux dépens de celle de carbonitride orthorhombique dont le point de Curie passe de  $337^{\circ}$  à  $345^{\circ}$ .

— Après un nouveau cycle à 530°, seul subsiste la phase « carbure de Hägg » ( $\theta_c$  255°) ce que confirment les diagrammes X. De nombreux cycles effectués sur des phases carbonitrurées à teneur différente en carbone montrent les mêmes phénomènes : stables jusqu'à 460° ces phases se détruisent entre 460° et 530° en donnant une phase dérivant du carbure de Hägg.

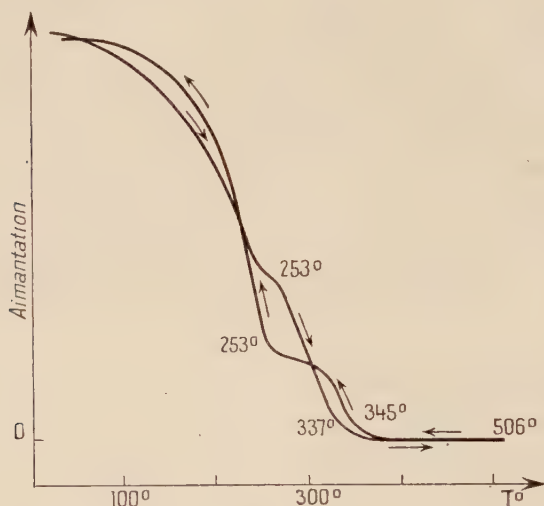


Fig. 17.

**Interprétation de ces résultats.** — Comme les nitrures  $\zeta$ , les carbonitrures orthorhombiques présentent un faible domaine d'homogénéité et la somme  $[C] + [N]$  demeure toujours voisine de 33,3 p. 100, par contre le rapport  $[C]/[N]$  peut varier dans de larges mesures et nous allons résumer l'influence de ces variations sur les paramètres et le point de Curie avant de voir le mécanisme de l'évolution des phases carbonitrurées orthorhombiques.

**INFLUENCE DU CARBONE SUR LES PARAMÈTRES.** — La quantité de carbone fixé par la phase orthorhombique croît, donc le rapport  $[C]/[N]$ , quand le temps de carburation augmente. L'examen des valeurs-limites des paramètres nous montre que, lorsque le carbone remplace l'azote,  $a$  et  $c$  décroissent tandis que  $b$  croît : le paramètre  $c$  est le plus affecté par la substitution de l'azote par le carbone.

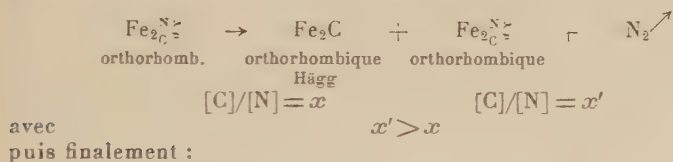
**INFLUENCE DU CARBONE SUR LE POINT DE CURIE.** — Quand le rapport  $[C]/[N]$  croît, le point de Curie augmente. Nous avons déjà

rencontré ce phénomène dans l'étude des phases carbonitrurées hexagonales.

EVOLUTION DES PHASES CARBONITRURÉES  $\zeta$ . — Deux faits caractérisent cette évolution :

— Le point de Curie de la phase carbonitrurée orthorhombique augmente ce qui montre qu'elle est caractérisée par un taux en carbone supérieur à celui de la phase initiale.

— L'évolution de ces phases est marquée par un rejet du carbure de Hägg et par mise en liberté d'azote. Mais cette destruction avec apparition d'une phase nouvelle n'est pas précédée, comme dans le cas des phases carbonitrurées hexagonales par un départ progressif d'azote. Cette destruction peut ainsi se schématiser :



Cette évolution se révèle être totalement différente de celle des nitrures orthorhombiques, alors que l'évolution des nitrures hexagonaux s'apparente étroitement à celle des phases carbonitrurées de même structure. Il n'y a pas de continuité entre les phases nitrurées et carbonitrurées orthorhombiques : les différences dans les températures des points de Curie (— 200° et 288°) soulignent bien cette discontinuité.

**Phases carbonitrurées cubiques à faces centrées (type  $\text{Fe}_4\text{N}$ ).** — Nous avons vu que toute phase carbonitrurée  $\varepsilon$  donnait naissance en se décomposant à une phase c. f. c.  $\gamma'$  type  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Comme cette phase présente un point de Curie et une stabilité différents de la phase nitrurée, il était logique d'admettre que nous étions en présence d'une phase carbonitrurée  $\gamma'$ . De cette phase il fallait préciser les conditions de formation et les propriétés.

Cette phase carbonitrurée peut également être obtenue par carbonituration de fer ou de sesquioxyde de fer à 450° (préparation qui conduit à la coexistence de 2 phases carbonitrurées, l'une hexagonale, l'autre c. f. c., échantillon n° 1) et par carburation à 450° par CO d'un nitrure de fer  $\gamma'$  pendant des temps variant de 10 à 60 minutes. Les courbes 18 traduisent l'effet de la carburation d'un nitrure c. f. c. (7° = 502° : courbe 18 a) pendant 12, 25 (échantillon n° 2), 45 et 60 minutes.



Le paramètre varie très peu : de 3,787 à 3,790. Ces valeurs sont sensiblement les mêmes que pour les nitrures : ceci expliquerait pourquoi cette phase carbonitrurée n'ait pas été signalée par Jack dont l'étude est basée uniquement sur les examens de structures par rayons X.

L'analyse thermomagnétique nous montre que le point de Curie de ces phases se situe entre  $470^{\circ}$  et  $492^{\circ}$  suivant le mode de préparation et les traitements thermiques et que ces phases, stables jusqu'à  $620^{\circ}$ , se détruisent entre  $620^{\circ}$  et  $645^{\circ}$ . Les courbes 19 et 20 illustrent ces faits : la courbe 19 a (échantillon n° 1) montre à côté de la phase  $\gamma'$

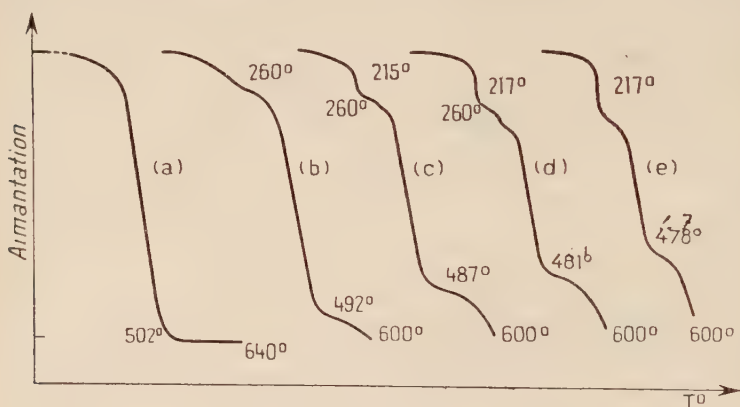


Fig. 18.

( $\theta_c = 492^{\circ}$ ) la présence d'une phase carbonitrurée  $\varepsilon$  ( $\theta_c = 315^{\circ}$ ) détruite partiellement par chauffage à  $606^{\circ}$ . Du fait de cette destruction, la quantité de phase  $\gamma'$  s'accroît, son point de Curie passe de  $492^{\circ}$  à  $488^{\circ}$  et il apparaît un peu de cémentite. Après chauffage à  $635^{\circ}$  (courbe 19) l'aimantation réapparaît à  $613^{\circ}$ , il reste très peu de phase  $\gamma'$  ( $\theta_c = 475^{\circ}$ ) et la quantité de cémentite s'est notablement accrue. La courbe 20 (échantillon n° 2) révèle les mêmes phénomènes : au chauffage,  $\theta_c$  de la cémentite à  $215^{\circ}$ ,  $\theta_c$  de la phase c. f. c. à  $483^{\circ}$ , décroissance de l'aimantation à partir de  $500^{\circ}$ , terminée à  $633^{\circ}$ ; au refroidissement, l'aimantation réapparaît à  $619^{\circ}$  : l'amplitude de cette remontée est nettement augmentée : il reste très peu de  $\gamma'$  ( $\theta_c = 477^{\circ}$ ) alors que la quantité de cémentite ( $\theta_c = 217^{\circ}$ ) a légèrement augmenté.

L'interprétation de ces faits est la suivante :

a) Le point de Curie des phases carbonitrurées  $\gamma'$  se situe entre  $470^{\circ}$  et  $492^{\circ}$  et celui des nitrures de même structure entre  $481^{\circ}$  et  $508^{\circ}$ . On sait que le rapport  $[N]/[Fe]$  du nitrure  $Fe_4N$  admet de légères

écarts à la valeur stœchiométrique  $1/4$ , écarts qui sont responsables des variations du point de Curie. On constate que les points de Curie

Fig. 19a.

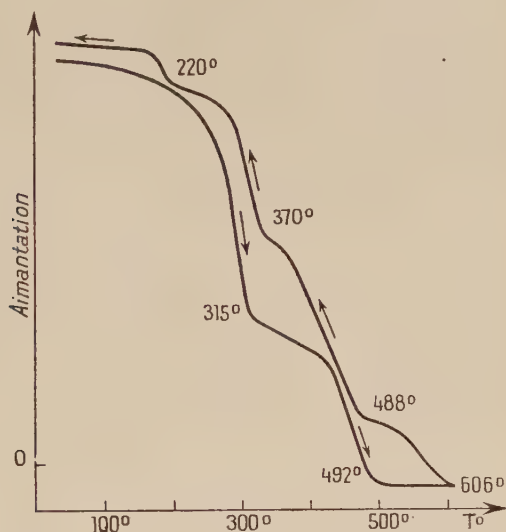
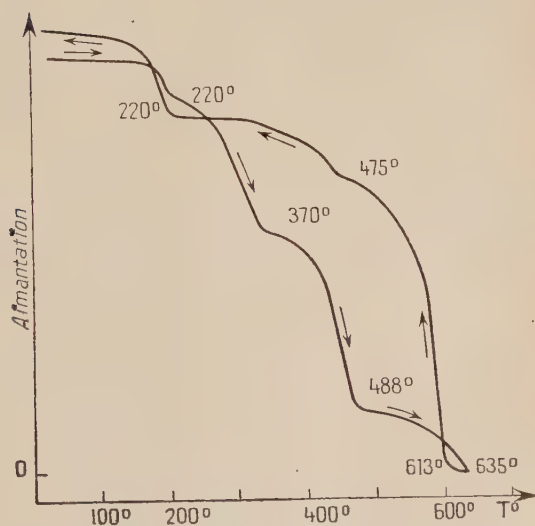


Fig. 19b.



limites des carbonitrures sont inférieures à ceux des nitrures. Par carburation d'un nitrure, du carbone est fixé par le réseau  $\gamma'$  des atomes de fer. Cette quantité de carbone croît avec le temps de carbu-

ration : le rapport  $[C]/[N]$  initialement égal à 0 croît et le point de Curie s'abaisse : le carbone a donc pour effet d'abaisser le point de Curie des phases  $\gamma'$ . Cette action du carbone sur le point de Curie est en accord avec le fait que ce dernier s'abaisse également par perte d'azote (chauffage sous vide) qui fait croître le rapport  $[C]/[N]$ .

b) Complètement détruites à  $645^\circ$ , les phases carbonitrurées  $\gamma'$  sont relativement moins stables que les nitrures de même structure que

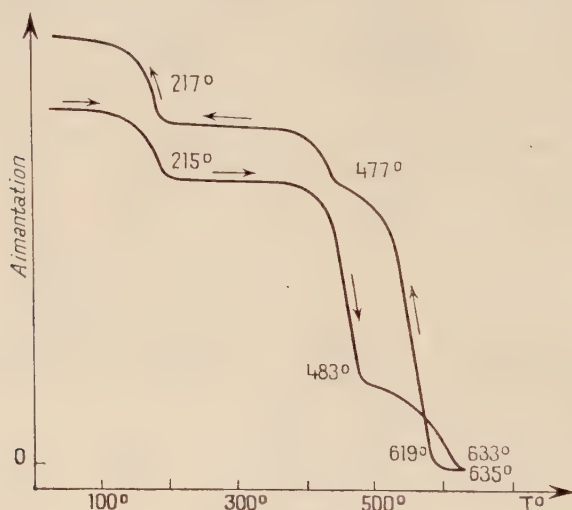


Fig. 20.

eux évoluant entre  $650^\circ$  et  $680^\circ$ . Toute phase carbonitrurée  $\gamma'$  se détruit en libérant de l'azote, du carbone, du fer et en rejetant de faibles quantités de cémentite. L'évolution peut se schématiser ainsi :



### III. — Phases carbonitrurées dérivant des carbures de fer.

**Carbonitrure type « Carbure de Hägg ».** — De nombreux chercheurs (24 à 34) ont signalé que l'on pouvait obtenir des carbures de fer autres que la cémentite par action, à basse température de l'oxyde de carbone sur le fer ou l'un de ses oxydes. De leurs différents résultats, il ressort que le carbure orthorhombique  $\text{Fe}_2\text{C}$  ou carbure de Hägg dont le point de Curie se situerait à  $265^\circ$  selon Pichler et

Merkel (32) ou à  $247^{\circ}$  selon Hofer, Cohn et Peebles (33) ne peut s'obtenir que par une carburation de longue durée de fer ou d'oxydes vers  $200^{\circ}$ - $250^{\circ}$ .

La carbonituration de fer ou de l'un de ses oxydes allait nous permettre l'obtention très rapide d'une phase ferromagnétique exempte de carbone de dépôt, que la température du point de Curie, l'évolution thermique et le diagramme X désignent comme dérivant du carbure de Hägg. La carbonituration s'opérant à  $600^{\circ}$ , température à laquelle le carbure de Hägg pur est détruit (31 à 34), il apparaît immédiatement que l'azote a une action stabilisante sur le carbure de Hägg. Nous avons entrepris l'étude systématique de cette action.

Les phases à structure carbure de Hägg ont été obtenues par :

**Carbonituration de sesquioxyde de fer** par un mélange en volumes égaux d'un gaz carburant ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) et d'ammoniac :

A températures comprises entre  $500^{\circ}$  et  $600^{\circ}$ , la carbonituration de sesquioxyde de fer conduit d'abord à de la cémentite, mais alors qu'à  $550^{\circ}$  une carbonituration prolongée durant 3 heures conduit au seul carbure de Hägg, une carbonituration de 24 heures ne transforme que la moitié de la cémentite en carbure de Hägg (échantillon n° 1);

La température de  $600^{\circ}$  semble donc être la limite pour l'obtention par carbonituration d'une phase à structure du « carbure de Hägg ».

La température de  $550^{\circ}$  semble être la température optima pour l'obtention rapide par carbonituration de sesquioxyde de fer d'une phase dérivant du « carbure de Hägg » exempte d'oxyde de fer et de cémentite (échantillon n° 2).

**Carbonituration de fer**, c'est-à-dire, action du même mélange aux mêmes températures sur du fer réduit. Les échantillons obtenus par cette méthode sont identiques à ceux préparés par la méthode précédente, mais des temps plus longs sont nécessaires.

**Carburation de nitrure de fer** ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  ou  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) soit par  $\text{CO}$ , soit par ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ); les produits obtenus sont différents suivant la température de réaction. On note, en effet :

— à  $450^{\circ}$ ,  $< t < 550^{\circ}$  : la présence de cémentite et de carbure de Hägg (identique à l'échantillon n° 1).

— à  $420^{\circ} < t < 450^{\circ}$  : la coexistence de carbure de Hägg et de phases carbonitrurées orthorhombiques, hexagonales ou c. f. c.

— à  $t < 400^{\circ}$  l'obtention du carbure de Hägg exempt de toute autre phase carbonitrurée (échantillon n° 3). Mais alors qu'à  $450^{\circ}$  1 heure suffit pour l'obtention du carbure de Hägg, à  $400^{\circ}$  il faut 6 heures, et à température inférieure à  $350^{\circ}$ , 30 heures et même plus sont nécessaires.

**Carburation soit par** CO, soit par  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  d'une cémentite à l'azote. Alors qu'une cémentite pure carburée à  $550^\circ$  ne subit aucune évolution, une cémentite à l'azote traitée dans les mêmes conditions conduit à une phase carburée, de Hägg.

**Une nitruration par**  $\text{NH}_3$ , entre  $450^\circ$  et  $500^\circ$  des phases obtenues par les méthodes précédentes fait varier les températures du point de Curie et conduit donc à des teneurs supérieures en  $\text{N}_2$ . Il ne faut toutefois pas que le temps de nitruration excède ce que nous avons appelé « le seuil de réaction » au delà duquel il y a formation de phases carbonitrurées hexagonales (cf. chapitre II).

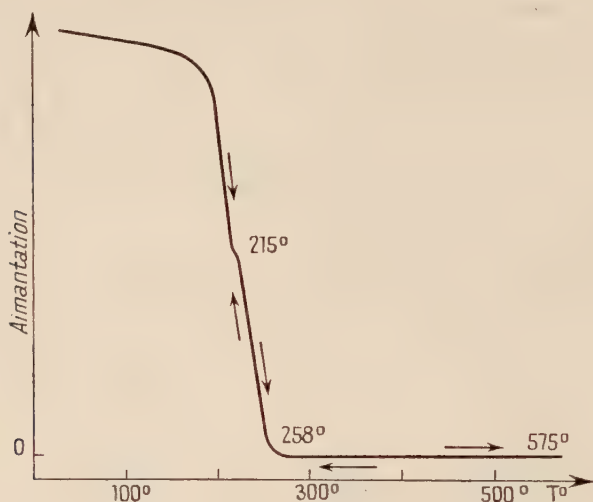


Fig. 21.

Les courbes d'analyse thermomagnétique montrent :

1° Que le point de Curie de cette phase se situe entre  $250^\circ$  et  $266^\circ$  et qu'il est susceptible d'évoluer (par recuit sous vide, par exemple).

2° Que cette phase est stable jusqu'à une température voisine de  $680^\circ$ .

3° Que le produit d'évolution, par chauffage vers  $800^\circ$  est toujours de la cémentite dont le point de Curie nous permet de dire qu'elle renferme de l'azote. Ces faits sont illustrés par les courbes suivantes :

— La figure 21 reproduit l'analyse thermomagnétique de l'échantillon n° 1. Elle montre :



Fig. 22a.

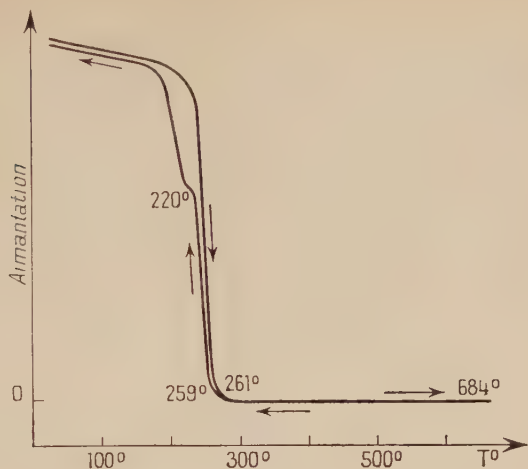
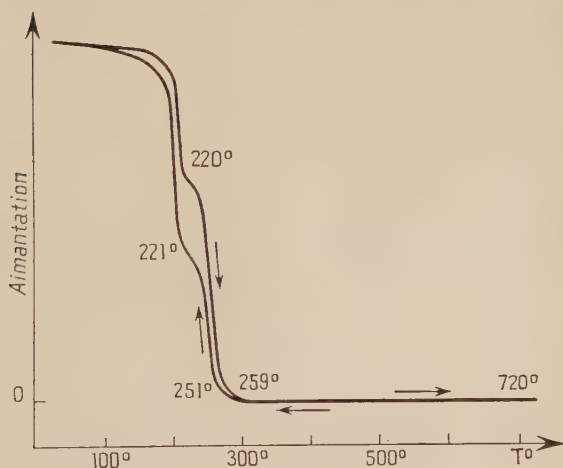


Fig. 22b.



1) que la perte d'aimantation se fait en 2 temps : commencée vers 190°, elle est marquée à 215° par un changement de direction (point de Curie de la cémentite), puis l'aimantation continue à décroître pour s'annuler à 258° (point de Curie du carbure de Hägg).

2) que les températures et les amplitudes de ces 2 anomalies se retrouvent après chauffage à 575°, ce qui signifie que le produit ne subit aucune évolution.

3) que des chauffages à 660° et 720° provoquent la destruction de la moitié, puis de la totalité du carbure de Hägg dont le point de Curie n'est

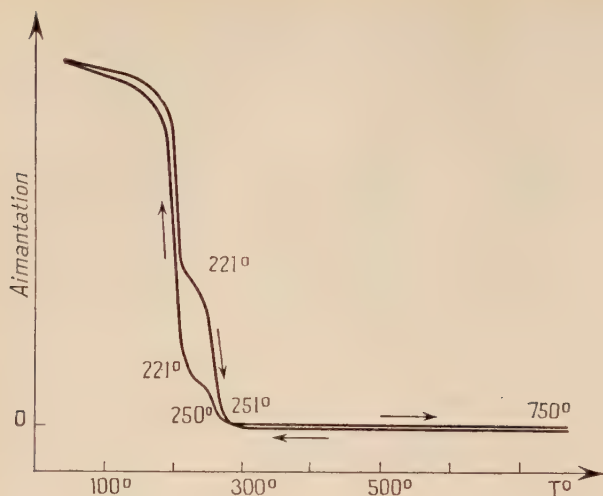


Fig. 22C.

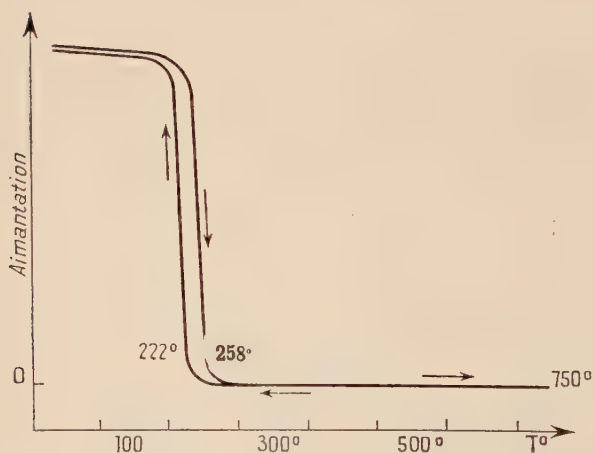


Fig. 23.

pas modifié, avec formation de cémentite dont le point de Curie passe de  $215^{\circ}$  à  $217^{\circ}$  et  $219^{\circ}$ .

— Les courbes de la fig. 22 se rapportent à l'étude de l'échantillon n° 2. On constate :

- 1) qu'on est en présence d'une phase unique.
- 2) que le point de Curie de cette phase initialement à  $263^{\circ}$  s'abaisse à  $261^{\circ}$ ,  $259^{\circ}$ ,  $251^{\circ}$  et  $250^{\circ}$  par chauffage respectivement à  $600^{\circ}$ ,  $684^{\circ}$ ,  $720^{\circ}$  et  $750^{\circ}$ .

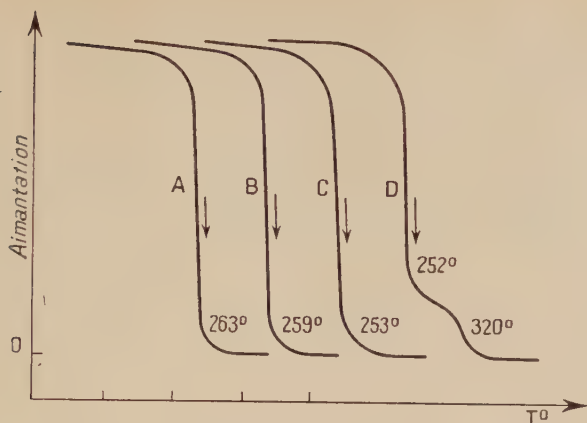


Fig. 24.

3) que cette phase stable à 600° (cycle non reproduit) subit une décomposition partielle par chauffage à 684° (22a) et que cette décomposition se poursuit par chauffage à 720° (22b) et à 750° (22c).

4) que le produit d'évolution est de la cémentite dont le point de Curie se situe à 221°.

— La courbe 23 (fig. 23) (échantillon n° 3) montre que par chauffage à 750° tout le carbure de Hägg ( $\theta_c = 258^\circ$ ) se détruit en donnant de la cémentite présentant un point de Curie à 222°.

— Les courbes 24 (fig. 24) montrent l'action de  $\text{NH}_3$  à 450° sur l'échantillon n° 2 pendant des temps croissants (1, 3 et 5 heures). Elles indiquent :

1) que le point de Curie initialement à 263° (24a) s'abaisse à 259°, à 253°, à 252° (24d).

2) qu'une nitruration de 5 heures (24d) a pour effet de former une phase carbonitrurée hexagonale présentant un point de Curie à 320°, aux dépens du carbure de Hägg.

3) qu'aucune évolution ne se produit par chauffage à 575° (24a, 24b, 24c),

A l'aide de ces différents résultats, nous pouvons fixer l'influence de l'azote sur la préparation, le point de Curie, les paramètres, la stabilité et l'évolution de cette phase.

INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LA PRÉPARATION. — L'azote facilite fortement la préparation du carbure de Hägg :

- en favorisant la diffusion du carbone,
- en stabilisant la maille du carbure de Hägg ce qui permet d'opérer à des températures de l'ordre de 500°-600° où les vitesses de diffusion sont élevées.

Comme on le verra au paragraphe suivant, la carbonituration de fer ou de l'un de ses oxydes conduit d'abord à de la cémentite : on pourrait admettre que l'azote inséré dans la maille de ce carbure rendrait possible, par suite de la distortion, le passage au réseau de  $\text{Fe}_2\text{C}$ , l'azote, on le sait, favorisant la diffusion du carbone. Cependant, la carbonituration menée à basse température nécessite encore des temps de réaction très longs. Il semble plutôt que l'azote stabilise la maille orthorhombique du carbure de Hägg, qui subsiste jusqu'à 550° : à cette température la diffusion du carbone est beaucoup plus rapide qu'à 250°.

Mais cette action de l'azote varie rapidement avec la température à 600°, le passage (carbonitruure  $\text{Fe}_3\text{C}$ )  $\rightarrow$  (carbonitruure type carbure de Hägg) est assez difficile car à cette température, le rôle de stabilisateur de la maille de  $\text{Fe}_2\text{C}$  est diminué.

Plusieurs faits étayent cette hypothèse :

- Les échantillons de  $\text{Fe}_2\text{C}$  préparés à 600° présentent une stabilité moindre que ceux préparés à 550°.
- Lors de la destruction de ces échantillons, l'azote ne se substitue plus au carbone de  $\text{Fe}_2\text{C}$  mais va préférentiellement dans la cémentite provenant de l'évolution de  $\text{Fe}_2\text{C}$ .
- La stabilité de  $\text{Fe}_2\text{C}$  est fortement amoindrie lorsque ce dernier coexiste avec une autre phase carbonitruurée qui évolue.

Il faut donc chercher un compromis entre les 2 rôles joués par l'azote sur  $\text{Fe}_2\text{C}$  : favoriser la diffusion du carbone et stabiliser la maille. C'est à 550° qu'il est réalisé et c'est ce qui explique que cette température est la plus favorable pour l'obtention de  $\text{Fe}_2\text{C}$  par carbonituration.

**INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LES PARAMÈTRES.** — Les variations des distances réticulaires sont, comme dans le cas des cémentites, de l'ordre de grandeur de la précision des mesures mais la constance de ces variations nous permet de supposer que l'azote augmente faiblement les valeurs des paramètres de  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

**INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LE POINT DE CURIE.** — L'analyse thermomagnétique du carbure de Hägg pur nous révèle des points de Curie compris entre 254° et 256°. Le carbure de Hägg renfermant de l'azote a un point de Curie situé entre 250° et 266°. Nous pensons que l'azote se substitue au carbone : cette hypothèse est en accord avec le fait que par recuit sous vide d'un échantillon caractérisé par un point de Curie à 263°, ce dernier s'abaisse jusqu'à 252° tandis qu'une partie

du carbure de Hägg se décompose en donnant de la cémentite. L'azote provenant de l'évolution partielle du carbure de Hägg se substituerait partiellement sans doute au C du  $\text{Fe}_2\text{C}$  non évolué dont le point de Curie se verrait ainsi abaissé. L'azote pourrait également s'insérer dans le réseau du carbure de Hägg et le rapport stœchiométrique  $[\text{C}]/[\text{Fe}] = 1/2$  serait modifié suivant  $[\text{C}] + [\text{N}]/[\text{Fe}] = 1/2 + \varepsilon$  ce qui expliquerait que le point de Curie de cette phase se situe entre  $250^\circ$  et  $266^\circ$ . Il semblerait d'ailleurs que le carbure de Hägg pur qui présente un point de Curie situé entre  $254^\circ$  et  $256^\circ$  admette des écarts à la composition stœchiométrique. L'azote ne ferait qu'exagérer ces écarts.

**INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LA STABILITÉ.** — Le carbure de Hägg pur est complètement détruit par chauffage sous vide à  $550^\circ$  suivant :



L'influence stabilisante de l'azote sur ce carbure nous est apparue lors de la préparation de ce dernier. L'analyse thermomagnétique permet de préciser cette influence stabilisante de l'azote. Le carbure de Hägg à l'azote commence à évoluer vers  $650^\circ$  : la vitesse de décomposition croît rapidement avec la température et, à  $780^\circ$ , la destruction est totale.

Les échantillons de  $\text{Fe}_2\text{C}$  préparés à  $600^\circ$  présentent une stabilité un peu plus faible que ceux préparés à  $550^\circ$  (courbe 23) (fig. 23). Il y a une analogie très nette entre l'action stabilisante du soufre (35) et celle de l'azote sur le carbure de Hägg ; cependant la stabilité conférée par le soufre est supérieure à celle due à l'azote : commencée à la même température ( $650^\circ$ ) que celle du carbure de Hägg stabilisé par le soufre, la destruction d'un échantillon à l'azote est beaucoup plus rapide que celle d'un carbure de Hägg au soufre.

**PRODUIT D'ÉVOLUTION.** — Les essais thermomagnétiques montrent que l'évolution du carbure de Hägg à l'azote conduit à des cémentites nitrurées : les points de Curie sont élevés :  $215^\circ$ - $223^\circ$  comme lors de l'évolution des autres phases carbonitrurées (cf. chapitre II). Les courbes 22 montrent la formation d'une telle cémentite et la variation de son point de Curie en fonction de la destruction du carbure de Hägg. Ces cémentites à l'azote prennent naissance vers  $700^\circ$  ce qui nous laisse déjà entrevoir leur stabilité accrue. En fait, il faut atteindre des températures de l'ordre de  $950^\circ$  pour assister à leur destruction.

**Carbonitride type cémentite.** — Nous avons établi que l'évolution des phases carbonitrurées dérivant des nitrures de fer (chapitre II) et des carbonitrides type « carbure de Hägg » (ce chapitre, 1<sup>re</sup> partie),



conduisaient à des cémentites présentant un point de Curie et une stabilité différents de la cémentite pure. Comme ces cémentites prennent naissance en atmosphère d'azote et à partir de phases fortement nitrurées, nous avons été amenés à penser que l'azote était responsable des modifications observées. L'étude des cémentites au soufre (36) venant après celle des cémentites au nickel (37) (38) et au cobalt (39) avait montré, en effet, que le fer n'était pas le seul élément de la cémentite susceptible de se voir substitué. L'azote semble pouvoir jouer un rôle analogue à celui du soufre (40).

Les préparations des cémentites à l'azote, suivies par analyses thermomagnétique et structurale, sont identiques à celles qui ont permis la préparation des phases type « carbure de Hägg » ; seules diffèrent les conditions de température.

**Carbonituration d'oxyde de fer** entre 500° et 600° par un mélange en volumes égaux de  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  et de  $\text{NH}_3$ . La température a une influence énorme : à 600°, une heure est suffisante pour obtenir de la cémentite (échantillon A), alors qu'à 520°, 50 heures sont nécessaires (B). La carbonituration de fer est également réalisée.

**Carburation d'un nitrure de fer** ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  ou  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) soit par  $\text{CO}$ , soit par  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  entre 450° et 600°. On note :

- à  $450^\circ < t < 550^\circ$ , la présence de  $\text{Fe}_3\text{C}$  et de  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,
- à  $t > 550^\circ$  la cémentite seule (C).

Ces préparations, ainsi que l'évolution contrôlée sous vide des carbonitrides dérivant des nitrures de fer (chapitre II) et du carbonitride type  $\text{Fe}_2\text{C}$  (1<sup>re</sup> partie de ce chapitre) permettent de constater que la carburation se fait très rapidement en présence d'azote, observation confirmant le fait connu que l'azote favorise la diffusion du carbone : la carburation d'une phase nitrurée étant en particulier beaucoup plus rapide que celle du fer pur.

Les diagrammes de rayons X de ces différents échantillons de cémentite, obtenus avec monochromateur et dépouillés au microphotomètre, révèlent la structure orthorhombique de la cémentite et permettent de constater que les paramètres  $a = 4,518 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,090 \text{ \AA}$  et  $c = 6,732 \text{ \AA}$  de la cémentite ne subissent que de faibles variations ; mais les différences enregistrées sont de l'ordre de la précision des mesures et nous ne pouvons dire si elles correspondent à des teneurs différentes en azote.

Ces différents échantillons de cémentite ont été soumis à l'analyse thermomagnétique de précision. Mais avant d'exposer les résultats de nos essais, nous allons tout d'abord rappeler les résultats obtenus sur la cémentite pure.

— L'analyse thermomagnétique (courbe 25) sous vide jusqu'à  $900^{\circ}$  d'une cémentite pure préparée par action de  $\text{CO} + \text{H}_2$  épuré, pendant 3 jours à  $550^{\circ}$  sur l'oxyde de fer, montre au chauffage :

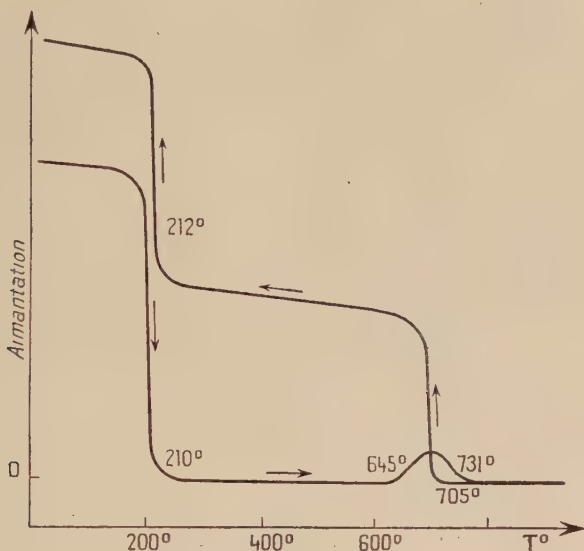


Fig. 25.

1) à partir de  $180^{\circ}$  une décroissance de l'aimantation, laquelle s'annule à  $210^{\circ}$  (point de Curie de la cémentite) ;

2) de  $645^{\circ}$  à  $710^{\circ}$  une apparition lente de l'aimantation due à la décomposition progressive de la cémentite paramagnétique à cette température, qui se fait en libérant de la ferrite ferromagnétique suivant la réaction  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Ferrite} + \text{C}$  ;

3) une décroissance de l'aimantation de  $710^{\circ}$  à  $731^{\circ}$  où elle s'annule : la ferrite dissout du  $\text{Fe}_3\text{C}$  et passe en phase austénitique. Au refroidissement :

4) une remontée de l'aimantation correspondant à la destruction de l'austénite avec mise en liberté de ferrite à  $705^{\circ}$ . La quantité de ferrite est beaucoup plus importante qu'au chauffage, ce qui montre que la décomposition de  $\text{Fe}_3\text{C}$  se poursuit dans le domaine austénitique quand la température s'élève ;

5) le point de Curie de la cémentite à  $212^{\circ}$ .

— Les courbes 26 (échantillon A), 27 (échantillon B) et 28 (échantillon C) sont semblables à celle de la cémentite pure, mais, cependant, on remarque dans ce cas :

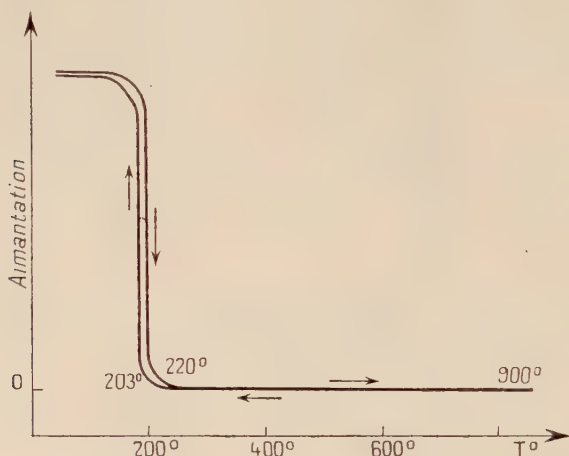


Fig. 26.

1) que le point de Curie de A à 220° se situe à 203° après chauffage à 900° alors que celui de B passe de 227° à 220° et que celui de C, très voisin du  $\theta_c$  de la cémentite pure passe de 210° à 212° ;

2) que l'échantillon A ne subit aucune destruction par chauffage à 900°, alors qu'une faible remontée de l'aimantation se signale au refroidissement à 704° sur la courbe 27, ce qui indique que B a subi une légère décomposition ;

3) que la courbe 28 est semblable à celle de la cémentite pure (courbe 25) à la différence cependant que les amplitudes de la recalcence (plus forte au refroidissement qu'au chauffage dans le cas de la cémentite pure) sont ici inversées, ce qui indique que la cémentite détruite au chauffage se reforme partiellement au cours du refroidissement.

— L'étude des phases carbonitrurées type  $\text{Fe}_3\text{C}$  obtenues par évolution contrôlée d'autres carbonitrides (échantillon D) a été vue précédemment. Rappelons cependant que pour les échantillons D, le point de Curie qui se situe entre 217° et 222° est susceptible d'évoluer par recuit sous vide et qu'aucune destruction ne se produit par chauffage à 750°.

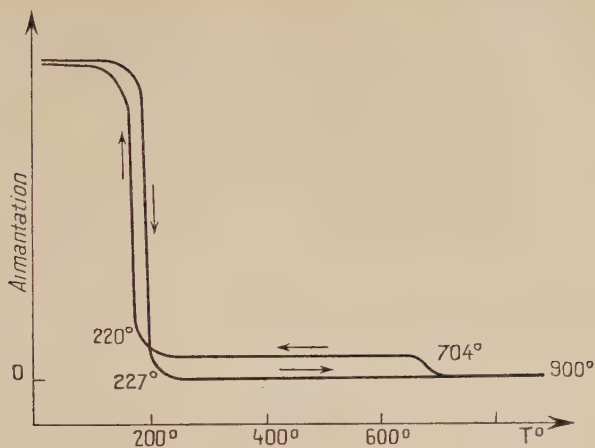


Fig. 27.

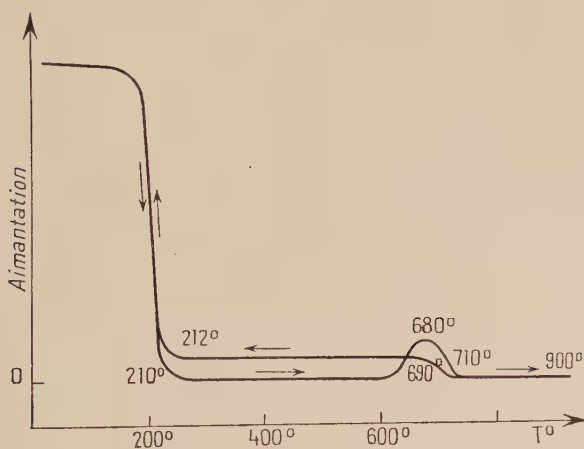


Fig. 28.

On constate donc :

1) Que les phases A, B et D :

- présentent un point de Curie qui se situe entre 203° et 227° et qui s'abaisse par recuit sous vide ;
- subissent une évolution beaucoup plus faible que dans le cas d'une cémentite pure, évolution qui n'existe pas pour certains échantillons.

2) Que les échantillons C présentent un point de Curie très voisin de celui de la cémentite pure qui ne se déplace sensiblement pas par chauffage, et une évolution différant de celle de  $\text{Fe}_3\text{C}$  pure par le fait que la cémentite détruite se reforme partiellement par chauffage.

Ce sont ces faits que nous allons interpréter.

INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LE POINT DE CURIE DE LA CÉMENTITE. — On constate que les cémentites à l'azote ont des points de Curie qui se situent soit au deçà, soit au delà de la zone où se trouve le point de Curie de la cémentite pure ; voici comment nous interprétons ces faits.

La cémentite pure peut admettre, comme on le sait, des écarts à la composition stœchiométrique  $[\text{C}]/[\text{Fe}] = 1/3$  et le point de Curie est d'autant plus bas que la teneur en carbone est plus forte (38). L'azote, comme le soufre (36) pourrait d'une part se substituer au carbone, et d'autre part exagérer les écarts à la composition stœchiométrique. Le point de Curie de la cémentite se verrait abaissé par substitution du carbone par l'azote : c'est ce qui se passe pour les échantillons préparés à température assez élevée. Par contre, à plus basse température il y aurait possibilité pour l'azote de s'insérer dans la maille de la cémentite et de faire ainsi varier le rapport  $[\text{C}] + [\text{N}]/\text{Fe} = 1/3$ . Ce point de vue est corroboré par le fait que, par chauffage, l'azote d'insertion se substituerait partiellement au carbone, provoquant un abaissement du point de Curie (courbes 26 et 27). Le point de Curie de l'échantillon C obtenu par carburation d'un nitrure est très voisin de celui de la cémentite pure ( $212^\circ$ ) et ne se déplace sensiblement pas par chauffage. L'azote serait ici en très faible teneur et modifierait peu le rapport stœchiométrique. Nous allons voir que cette phase présente également une stabilité différente des autres phases.

INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE. — Alors qu'en absence de toute atmosphère la cémentite pure se détruit à partir de  $645^\circ$  et que sa destruction augmente rapidement avec la température, il ressort des essais thermomagnétiques que tous les échantillons de cémentite à l'azote présentent une stabilité supérieure :

— Les échantillons A, B et D ne se détruisent pas ou se détruisent très peu par chauffage à  $900^\circ$ .

— L'échantillon C présente une légère destruction : dans ce cas on a au chauffage une courbe identique à celle d'une cémentite pure (courbe 25) avec la remontée de l'aimantation vers  $650^\circ$ , caractéristique de l'apparition de ferrite, mais après  $900^\circ$ , au refroidissement, les destructions ne sont plus comparables : on remarque que la quantité de ferrite au lieu d'être augmentée comme dans le cas d'une cémentite pure est au contraire diminuée : il y a reformation de cémentite par union de carbone et de ferrite.



Les résultats fournis par les points de Curie sur la position de l'azote dans la cémentite nous permettent d'interpréter le mécanisme de la stabilisation de la cémentite par l'azote. L'azote inséré en teneurs assez fortes (écarts très sensibles du point de Curie) ou substitué partiellement au carbone (abaissement du point de Curie) stabilisent la cémentite (échantillon A, B et D). L'azote inséré en faible quantité (point de Curie de la cémentite pure très peu modifié) n'assure pas une stabilité immédiate : il faut atteindre une température assez élevée ( $700^{\circ}$ - $800^{\circ}$ ) pour qu'il puisse se substituer au carbone et stabiliser ainsi la cémentite et même assurer sa formation à partir des éléments ; en fait, un nouveau cycle sur l'échantillon C montre que sa stabilité est accrue ; on ne note plus de nouvelle destruction avant  $850^{\circ}$ .

On peut admettre que plus les teneurs en azote inséré sont grandes, plus sa substitution partielle au carbone est facile : la substitution se fait alors avant la température de destruction de la cémentite pure et assure ainsi la stabilité de la phase résultant de cette substitution.

Ces faits nous incitent à penser que c'est l'azote substitué au carbone dans la maille de la cémentite qui assure la stabilité de cette dernière.

**INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LA STABILITÉ DE L'AUSTÉNITE.** — L'azote est reconnu comme un puissant stabilisateur d'austénite. fait qui a sus-

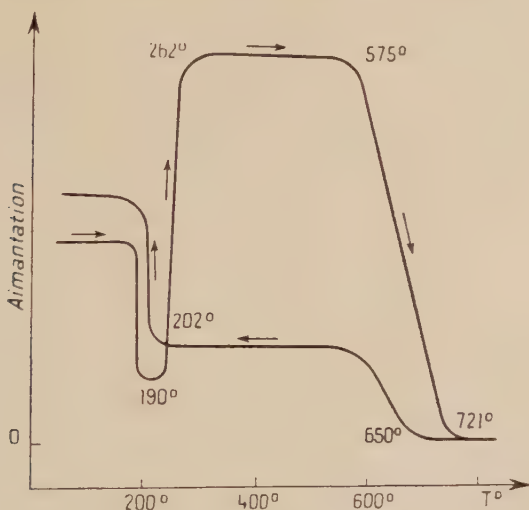


Fig. 29.

cité et suscite de nombreux travaux (42) (43). L'analyse thermomagnétique nous a permis de mettre en relief, d'une manière extrêmement claire, la stabilisation que l'austénite subit du fait de la présence d'azote dans sa maille. Une cémentite à l'azote porté à 950° est maintenue une demi-heure à cette température, puis est trempée à l'eau. Le diagramme X du corps résultant, montre à côté de la ferrite, et de la cémentite non détruite, le diagramme de l'austénite ( $a = 3,616 \text{ \AA}$ ). La figure 29 reproduit l'analyse thermomagnétique de cette cémentite partiellement détruite : l'existence d'un phénomène de revenu vers 190° confirme bien les résultats fournis par l'examen structural.

**INFLUENCE DE L'AZOTE SUR LA CARBURATION DE LA CÉMENTITE.** — Nous avons signalé, dans la première partie de ce chapitre, que la carburation d'une cémentite à l'azote conduisait à une phase carbonitrurée type  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

Nous revenons sur ce fait, car il est, à côté des variations du point de Curie et de l'accroissement de la stabilité, une preuve de valeur, de la présence de l'azote dans la maille de la cémentite. La carburation d'une cémentite pure ne modifie en rien les propriétés de celle-ci alors que cette opération, effectuée sur une cémentite à l'azote, permet l'obtention d'une phase plus carburée que la cémentite. C'est l'azote inséré dans la maille de la cémentite qui permet la distorsion de son réseau et le passage à  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

**Sur le composé dit carbure de fer hexagonal.** — Nous avons, au premier paragraphe de ce chapitre, signalé les travaux de Pichler et Merkel (32) d'une part, de Hofer, Cohn et Peebles (33) d'autre part, relatifs à la préparation et aux propriétés d'un carbure de fer hexagonal, de formule  $\text{Fe}_2\text{C}$ , dont le point de Curie se situerait à 380° et qui évoluerait vers 400° en donnant le carbure de Hägg. A la suite de ses recherches, Jack (41) pense que ce carbure hexagonal représente le terme le plus riche en carbone de la série des carbonitrures hexagonaux : il a observé cette phase également au cours du revenu de la martensite à basse température, au cours de la préparation de phases carbonitrurées, mais n'a pu l'obtenir synthétiquement.

Tous nos essais en vue de l'obtention de ce carbure hexagonal par action vers 200° de CO sur l'oxyde de fer ou le fer réduit à basse température se sont révélés vains. De même, des essais de carburation vers 200° d'oxyde ou de fer métallique ont été infructueux. Mais nous avons été amenés au cours de notre étude des phases carbonitrurées hexagonales (chapitre II, § 2) à examiner la phase que Jack décrit comme étant le carbure de fer hexagonal. Voici le résumé de nos observations :

— Cette phase présente des paramètres voisins de ceux attribués à  $\text{Fe}_2\text{C}$  hexagonal : nous avons trouvé  $a = 2,693$ ,  $c = 4,370$  alors que Jack donne pour  $\text{Fe}_2\text{C}$  hexagonal :  $a = 2,729$ ,  $c = 4,326$  et que Hofer, Cohn et Peebles trouvent  $a = 2,749$ ,  $c = 4,340$ .

— Son point de Curie est à  $388^\circ$  alors que Hofer, Cohn et Peebles d'une part, Pichler et Merkel, d'autre part, situent celui du carbure hexagonal à  $380^\circ$ .

Nous avons observé que lors de l'évolution thermique de cette phase, il apparaît une phase carbonitrurée très riche en azote (type  $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ ), de la cémentite et du fer  $\alpha$ , comme d'ailleurs pour toutes les phases carbonitrurées hexagonales. Or, il est établi (32) (33) (41) que le carbure hexagonal, en se détruisant, donne naissance au carbure de Hägg, évolution qui est identique à celle que nous avons trouvée pour les phases carbonitrurées  $\zeta$ .

En conclusion, nous pensons que la phase appelée carbure hexagonal (à structure hexagonale légèrement déformée) représente le terme le plus riche en carbone de la série des carbonitrures orthorhombiques  $\text{Fe}_2\text{CN}$  (à structure très voisine de l'hexagonale). Cette phase en effet présente un point de Curie à  $350^\circ$  et se détruit comme le carbure hexagonal en donnant le carbure de Hägg. On pourrait admettre que l'azote substitué au carbone dans la maille de  $\text{Fe}_2\text{C}$  hexagonal pourrait en abaisser le point de Curie, comme c'est le cas pour la cémentite et le carbure de Hägg. Le carbure  $\text{Fe}_2\text{C}$  hexagonal ne pourrait être isolé lors de la destruction des phases  $\text{Fe}_2\text{CN}$ , dont il représenterait le terme le plus riche en carbone, car, instable, il se détruirait dès sa formation, en donnant le carbure de Hägg. On aurait :



$$\frac{[\text{C}]}{[\text{N}]} = x' \qquad \frac{[\text{C}]}{[\text{N}]} = x''$$

$$x'' > x'$$

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, nous avons préparé et étudié cinq carbonitrures qui sont rattachés soit à un nitrure :  $\text{Fe}_3\text{N}\epsilon$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}\zeta$ , soit à un carbure : cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ , carbure de Hägg  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

1° Les carbonitrures  $\epsilon$  dérivent de  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Ils sont caractérisés par un assemblage hexagonal compact des atomes de fer, les paramètres variant dans de larges mesures :  $a$  de 2,693 à 2,762 et  $c$  de 4,370 à

4,414. Ces phases sont ferromagnétiques et leur point de Curie se situe entre  $-90^\circ$  et  $388^\circ$ . Entre  $450^\circ$  et  $600^\circ$ , ces phases libèrent de l'azote ce qui entraîne une diminution de leurs paramètres qui se stabilisent aux valeurs  $a_1 = 2,693$  et  $c_1 = 4,370$  et une élévation de la température de leur point de Curie qui se fixe à  $388^\circ$ . Au delà de  $600^\circ$ , elles se détruisent en donnant une phase carbonitrurée riche en azote (type  $\text{Fe}_4\text{N}$  c. f. c.), une phase carbonitrurée riche en carbone (type  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) et du fer. Cette destruction s'accroît lorsque la température s'élève et est totale à  $635^\circ$ .

2° Les carbonitrures  $\zeta$  dérivent de  $\text{Fe}_2\text{N}$ , dont ils présentent l'arrangement orthorhombique à bases centrées des atomes de fer, et sont obtenus par carburation par CO à  $450^\circ$  de nitrures  $\epsilon$ -limites et de nitrures  $\zeta$ . Les paramètres observés dès la formation de ces phases :  $a_1 = 2,757$ ,  $b_1 = 4,825$ ,  $c_1 = 4,405$  varient lorsque la concentration en carbone croît et atteignent les valeurs  $a_2 = 2,746$ ,  $b_2 = 4,842$  et  $c_2 = 4,370$ . Contrairement à  $\text{Fe}_2\text{N}$ , ces phases sont ferromagnétiques et leur point de Curie se situe entre  $288^\circ$  et  $350^\circ$  et est d'autant plus élevé que la concentration en carbone est plus forte. Ces phases se détruisent en donnant le carbure de Hägg stabilisé.

3° Les carbonitrures  $\gamma'$  dérivent de  $\text{Fe}_4\text{N}$  et sont caractérisés par un arrangement cubique à faces centrées des atomes de fer. Ferromagnétiques, ils présentent un point de Curie variant entre  $470^\circ$  et  $492^\circ$ . Ces phases évoluent par chauffage en donnant du fer avec mise en liberté d'azote et rejet de cémentite.

4° Les carbonitrures dérivant du carbure de Hägg présentent la structure orthorhombique de ce dernier : les paramètres sont peu affectés mais le point de Curie situé entre  $250^\circ$  et  $266^\circ$  est abaissé par la substitution partielle du carbone par l'azote. Ces phases sont beaucoup plus stables que le carbure de Hägg pur, détruit par chauffage sous vide à  $550^\circ$  : elles sont en effet préparées à cette température et leur évolution, commencée à  $650^\circ$ , n'est totale que vers  $800^\circ$ .

5° Les carbonitrures dérivant de la cémentite ont la même structure orthorhombique que la cémentite pure : l'azote qui facilite fortement la préparation de ces phases peut, soit se substituer au carbone, soit s'insérer dans la maille de la cémentite ; de ce fait, le point de Curie de ces phases, compris entre  $203^\circ$  et  $227^\circ$ , se situe soit au delà, soit au deçà de la zone où se trouve celui de la cémentite pure. Beaucoup plus stables que la cémentite pure, ces phases n'évoluent par chauffage qu'à des températures de l'ordre de  $850^\circ$ - $900^\circ$ . On constate une analogie très nette entre l'action du soufre et celle de l'azote sur les carbures de fer  $\text{Fe}_3\text{C}$  et  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

Cette étude nous permet de constater la continuité de structure et de propriétés magnétiques entre les phases nitrurées et carbonitrurées hexagonales et les phases nitrurées et carbonitrurées cubiques à faces

centrées  $\gamma'$ , le carbure et le carbonitruure type  $\text{Fe}_3\text{C}$ , le carbure et le carbonitruure type  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Par contre, il y a une discontinuité entre les phases nitrurées et carbonitrurées orthorhombiques.

[Laboratoire de Chimie appliquée  
de la Faculté des Sciences de Lille (Nord)].

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. FRY. — *Stahl u. Eisen*, 1923, **43**, 1271.
- (2) SAWYER. — *Trans. AIME*, 1923, **69**, 798.
- (3) EPSTEIN. — *Journ. of. Res.*, 1929, **3**, n° 6, 1005.  
— *Trans. ASST*, 1929, **16**, 19.
- (4) LEHRER. — *Ztsch. Elektrochemie*, 1930, **37**, 460.
- (5) EISENHUT et KAUPP. — *Ztsch. Elektrochemie*, 1930, **37**, 392.
- (6) HÄGG. — *Ztsch. Phys. Chem.*, 1930, **8**, 455.
- (7) PARANJPE MORRIS, COHEN BEVER et FLOE. — *Journal of Metals*, 1950, **188**, 261.
- (8) JACK. — *Proc. Royal. Soc., A.*, 1951, **208**, 200, 216.
- (9) JACK. — *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 404.
- (10) BRUNAUE JEFFERSON EMMETT et HENDRICKS. — *J. of the Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1778.
- (11) HENDRICKS et KOSTING. — *Ztsch. für Kristallog.*, 1930, **74**, 511.
- (12) JACK. — *Nature*, 1946, **158**, 60.
- (13) JACK. — *Proc. Royal Soc., A.*, 1948, **195**, 34.
- (14) JACK. — *Proc. Royal Soc., A.*, 1948, **195**, 41.
- (15) SÉFÉRIAN. — *Thèse Paris*, 1935, *Rev. Ind. Min.*, 1936, 901.
- (16) R. BRILL. — *Z. Kristallogr.*, 1928, **68**, 379.
- (17) GUILLAUD et CREVEAUX. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1170.
- (18) MATHIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 443.
- (19) CHRÉTIEN et MATHIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 91.
- (20) BOSE et HAWKES. — *Journ. of Metals*, 1950, **188**, 307.
- (21) KOHLSCHÜTTER et PAVEL. — *Zeit. für Anorg. Chemie*, 1947, **255**, 65.
- (22) JACK. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **195**, 41.
- (23) BRIDELLE et MICHEL. — *Rev. Métall.*, 1954, **51**, 278.
- (24) V. HOFMANN. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 1180.
- (25) F. FISCHER et BAHR. — *Gesamm. Abh. Kohle*, 1929, **8**, 255.
- (26) W. GLUND, K. V. OTTO et H. RITTER. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 2483.
- (27) V. HOFMANN et E. GROLL. — *Z. Anorg. Chem.*, 1930, **191**, 414.
- (28) R. BRILL et H. MARK. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **133**, 4443.
- (29) H. A. BAHR et V. JESSEN. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1933, **66**, 1238.
- (30) G. Z. HÄGG. — *Kristallogr.*, 1934, **89**, 92.



- (31) TRILLAT et OKETANA. — *Rev. Métall.*, 1952, **49**, 262.
  - (32) PICHLER et MERKEL. — *Bureau of Mines Technical Paper*, 718.
  - (33) HOFER COHN et PEEBLES. — *J. Amer. Soc.*, 1949, **71**, 1, 189.
  - (34) K. A. JACK. — *Proc. Roy. Soc., A.*, 1948, **195**, 1040.
  - (35) MICHEL et DRAIN. — *Thèse Lille*.
  - (36) DRAIN et MICHEL. — *Rev. Métall.*, 1952, **49**, 114.
  - (37) BERNIER et MICHEL. — *Rev. Métall.*, 1949, **46**, 921.
  - (38) BERNIER. — (*Thèse Lille*, 1949), *Ann. Chim.*, 1951, **12**, n° 6, 104.
  - (39) A. MICHEL et DRAIN. — *Rev. Métall.*, 1952, **49**, 114.
  - (40) R. BRIDELLE et A. MICHEL. — *Rev. Métall.*, 1953, **50**, 410.
  - (41) JACK. — *Journ. Iron Steel*, 1951, **169**, 26.
  - (42) JACK. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **208**, 200.
  - (43) PARANJPE, COHEN, BEVER et FLOE. — *J. Metals*, 1950, **188**, 261.
-

# PHÉNOMÈNES HALOCHROMES

## CHEZ LES DIQUINOLS ANTHRACÉNIQUES

### DIMÉTHYLAMINÉS OU MÉTHOXYLÉS (\*)

Par JACQUES ROBERT

#### INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail est l'observation faite par Allais (<sup>1</sup>), d'une propriété particulière du diquinol mésodiphénylanthracénique diméthylaminé en 2 (ou  $\beta$ ) : avec les acides, ce corps manifeste une halochromie intense caractérisée par la vive coloration rouge de ses solutions.

Rapprochant ce phénomène de la propriété du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol de donner, dans les mêmes conditions, des solutions colorées dues à la formation du sel de diméthylfuchsonimonium, Allais attribua, sans en fournir de preuves, au sel de la base anthracénique une structure imonium.

Nous nous sommes tout d'abord proposé d'établir le bien-fondé de cette hypothèse et nous en avons obtenu une justification éclatante en faisant appel à des mesures spectrographiques portant en parallèle sur les deux bases libres d'une part et sur leurs sels chlorhydriques, d'autre part.

Ainsi, le diquinol diphénylanthracénique diméthylaminé en -2 se comporte exactement comme le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol et cette analogie se comprend si l'on considère que ce dernier n'est autre que le premier qu'on aurait amputé de l'un des deux ponts phénylcarbinoliques reliant les deux noyaux benzéniques extérieurs.

Ce résultat acquis, il était intéressant de chercher jusqu'où s'éten-

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 20 mai 1954.

dait cette analogie et en particulier si elle se maintenait quand le substituant passait de la position  $\beta$  (ou-2) à la position  $\alpha$  (ou-1) du squelette anthracénique.

Comme l'o-diméthylaminotriphénylcarbinol, d'après Baeyer et Villiger<sup>(6)</sup>, ne manifeste aucune halochromie avec les acides, le quinol diméthylaminé en -1 (ou  $\alpha$ ) ne se colore pas non plus. L'examen des spectres d'absorption des 2 composés et de leurs chlorhydrates apporte également une preuve tangible de leur identité de comportement.

Ainsi, bien que sous des apparences variées, le parallélisme se maintient bien entre les séries diphénylanthracénique et triphénylméthanique. Nous avons cependant été surpris par les grosses différences observées dans les spectres d'absorption U. V. des bases du type « ortho » (ou  $\alpha$ ) comparés à ceux de leurs isomères du type « para » (ou  $\beta$ ), ainsi que par le comportement spécial de leurs sels. Nous pensons qu'il faut en voir la cause dans la chélation de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle, rendue possible par la proximité du groupe diméthylaminé.

L'étude sur les phénomènes halochromiques présentés par les quinols anthracéniques diméthylaminés a été ensuite étendue aux quinols méthoxylés. En raison de la tendance de l'oxygène oxydique à former des sels oxoniums, nous pensions obtenir avec les acides forts des sels colorés. En fait, comme dans la série aminée, les phénomènes se passent différemment selon que le groupe méthoxylé est en position  $\alpha$  ou  $\beta$  : la position  $\beta$  est favorable à la salification chromogène alors que la position  $\alpha$  ne l'est pas du tout.

Alors qu'en série aminée, les colorations sont stables, il n'en est pas de même en série méthoxylée où elles varient et disparaissent parfois. Nous avons ainsi été amenés à déterminer la nature des produits résultant de cette évolution en milieu acide chlorhydrique-acide acétique.

Dans certains cas, et par analogie avec la série du triphénylcarbinol, il peut y avoir déméthylation avec réarrangement du type quinonique ; une telle hydrolyse n'a été observée indubitablement que chez les quinols diméthoxylés-1,2 et -1,4 conduisant respectivement aux diphényl-9,10 anthraquinones-1,2 et -1,4. La quinone-1,2 représente dans la série anthracénique une sorte très rare de composés puisqu'on n'y connaît que deux autres orthoquinones à fonction simple : l'orthoanthraquinone type elle-même et son produit de doublement en -4,4'.

Dans le cas des quinols monométhoxylé en -1 et -2 et diméthoxylé en -1,5 et -2,6, il se produit une transformation plutôt imprévue en hydrocarbures méthoxylés mais contenant en outre un atome de chlore en substitution, l'ion chlore étant entré dans la molécule. Les quinols

monométhoxylé-2 et diméthoxylé-2,6 se transforment respectivement en diphényl-9,10 chloro-1 méthoxy-2 et diméthoxy-2,6 anthracènes, non décrits.

Quant aux diphényl-9,10 méthoxy-1 et diméthoxy-1,5 anthracènes monochlorés dérivés des quinols monométhoxylé-1 et diméthoxylé-1,5, aucun indice valable ne nous permet d'y fixer la position de l'atome de chlore.

La présentation de ce travail a été divisée en deux chapitres :

*Chapitre premier.* — Halochromie des diquinols mésodiphénylanthracéniques diméthylaminés en -1 et -2 ; comparaison, par la spectrographie U. V., avec les triphénylcarbinols *o*- et *p*-diméthylaminés.

*Chapitre II.* — Halochromie des diquinols mésodiphénylanthracéniques mono- et diméthoxylés et transformations par les acides.

## CHAPITRE PREMIER

### Halochromie des diquinols mésodiphénylanthracéniques diméthylaminés en -1 et -2. Comparaison avec les triphénylcarbinols *o*- et *p*-diméthylaminés.

Diquinol mésodiphénylanthracénique diméthylaminé en -2 et *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol. — Le diquinolmésodiphénylanthracénique diméthylaminé en -2 (I) donne avec les acides une intense coloration rouge : c'est Allais qui signala ce phénomène pour la première fois <sup>(1)</sup>.

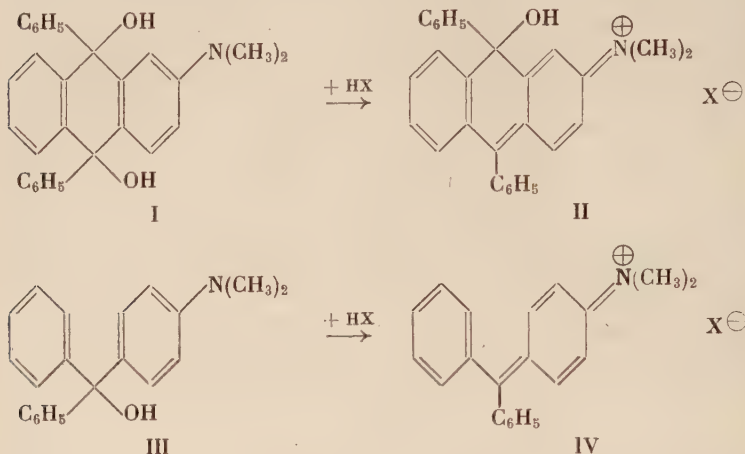
Il est bien connu, depuis Baeyer et Villiger <sup>(2)</sup> que le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol (III) manifeste la même halochromie dans les mêmes conditions, avec formation de chlorure de diméthylfuchsonimonium (IV).

Allais, se basant sur le rapport étroit existant entre les formules des deux bases, attribua au sel anthracénique, sans en fournir de preuves, une structure imonium (II) tout à fait comparable à la pré-

<sup>(1)</sup> ALLAIS, *Thèse Paris*, 1945 ; *Ann. Chim.*, 1947 [12], 2, 770.

<sup>(2)</sup> BAEYER et VILLIGER, *Ber. chem. Gesells.*, 1904, 37, 2857.

cédente, mit à part le pont phénylcarbinolique reliant en ortho les deux phényles chez l'anthracène.



Nous nous sommes proposé d'établir le bien-fondé de cette supposition : nous avons atteint ce but par des mesures spectrographiques, dans les domaines du visible et de l'ultraviolet, portant en parallèle sur les bases libres d'une part et leurs sels chlorhydriques d'autre part.

Bien que les travaux sur le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol et les sels de diméthylfuchsonimonium soient nombreux, quelques auteurs seulement ont fait des études spectrales d'absorption en U. V. et visible ; citons les observations se rapportant au chlorure en solution hydroalcoolique par Hantzsch <sup>(3)</sup> et en solution aqueuse par Heertjes <sup>(4)</sup> ainsi que celles se rapportant au perchlorate en solution alcoolique et au sulfate en solution dans l'acide sulfurique par Kehrmann et Sandoz <sup>(5)</sup> et enfin, celles qui concernent la base libre en solution hexanique par Heertjes <sup>(4)</sup>.

Quant au diquinolanthracénique diméthylaminé en -2, Allais <sup>(1)</sup> ne décrit que le spectre en figures de Hartley corrigées de la base en solution chloroformique.

Dans ce travail, nous avons déterminé les spectres dans l'éthanol solvant qui nous a paru le plus convenable, à la fois pour les bases libres et leurs sels chlorhydriques.

<sup>(3)</sup> HANTZSCH, *Ber. chem. Gesells.*, 1919, 52, 518.

<sup>(4)</sup> HEERTJES, *Chem. Weekblad*, 1942, 39, 210.

<sup>(5)</sup> KEHRMANN et SANDOZ, *Ber. chem. Gesells.*, 1918, 51, 918.



**Spectres d'absorption des bases libres.** — Les deux bases (I et III) étant incolores n'ont pas d'absorption dans le visible.

Le tableau I donne les positions exactes des maxima d'absorption U. V. d'après nos déterminations et, dans le cas du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol, les valeurs signalées par Heertjes (\*). Les courbes d'absorption sont reproduites sur la figure 1.

TABLEAU I

<i>p</i> -diméthylaminotriphénylcarbinol (III)				Quinol diméthylaminé en -2 (I)	
Alcool		Hexane (4)		Alcool	
$\lambda$ en $\text{\AA}$	Log $\epsilon$	$\lambda$ en $\text{\AA}$	Log $\epsilon$	$\lambda$ en $\text{\AA}$	Log $\epsilon$
2 620	4,24	2 640 3 040	4,36 3,44	2 690	4,08

Le *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol en solution alcoolique à 0,1 g par litre présente une seule forte bande dont le sommet est situé à 2 620  $\text{\AA}$ . Ce résultat s'accorde avec celui obtenu par Heertjes (\*) en solution hexanique ; toutefois, nous n'avons pu mettre en évidence la deuxième bande, annoncée par le même auteur à 3 040  $\text{\AA}$ .

Le quinolmésodiphénylanthracénique diméthylaminé en -2 possède, dans les mêmes conditions, un spectre tout à fait analogue, n'étaient un léger déplacement de l'absorption vers le visible (sommet à 2 690  $\text{\AA}$ ) et une intensité un peu plus faible.

**Spectres d'absorption des sels chlorhydriques.** — L'addition d'acide chlorhydrique aux solutions des bases provoquant l'apparition d'une intense coloration jaune-orangé, les sels possèdent une absorption dans le visible.

Les bases étudiées étant assez faibles, l'addition de la quantité théorique d'acide ne suffit pas pour que la salification soit intégrale ; ainsi avons-nous été amenés à étudier l'influence de la quantité d'acide sur le spectre des sels chlorhydriques.

Le tableau II donne les positions exactes des maxima d'absorption d'après nos déterminations quand on ajoute la théorie d'acide chlorhydrique aux solutions alcooliques des bases. Les courbes correspondantes sont données sur la figure 1.

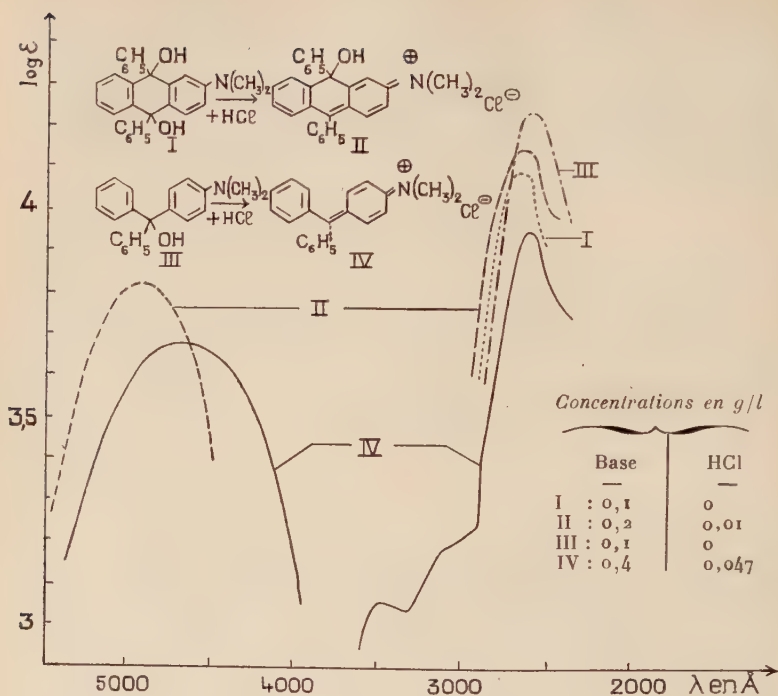


Fig. 1.

TABLEAU II

Chlorure de diméthylfuchsonimonium (IV)		Sel chlorhydrique du quinol diméthylaminé en -2 (II)	
Conc. en { base : 0,4 g/l. HCl : 0,047 g/l (théor.)		Conc. en { base : 0,2 g/l HCl : 0,018 g/l (théor.)	
λ en Å	Log ε	λ en Å	Log ε
2 620	3,95	2 660	4,14
3 000 env.	3,21		
3 450	3,05		
4 700	3,68	4 870	3,82

Pour la base dihydroanthracénique comme pour la base triphénylméthanique, l'addition de la quantité théorique d'acide fait apparaître dans le visible la même forte bande, à peu près à la même position : sommets situés respectivement à  $4\,870$  et  $4\,700 \text{ \AA}$ . L'écart de  $70 \text{ \AA}$  existant entre les bandes ultraviolettes des deux bases est réduit à  $40 \text{ \AA}$  par la salification, la bande triphénylméthanique conservant sa position tandis que la bande dihydroanthracénique est déplacée de  $2\,690$  à  $2\,660 \text{ \AA}$ .

Le sel triphénylméthanique présente en outre deux maxima d'absorption supplémentaires, l'un peu accusé mais net vers  $3\,450 \text{ \AA}$ , l'autre à peine esquissé vers  $3\,000 \text{ \AA}$ .

L'addition d'acide en excès par rapport à la quantité théorique en favorisant la salification devait augmenter l'absorption de la bande visible, spécifique de la forme salifiée et, au contraire, diminuer celle de la bande à  $2\,600 \text{ \AA}$  qui représente les absorptions de la base libre et celles des noyaux benzéniques indépendants de la forme colorée : c'est effectivement ce que nous avons constaté.

Ainsi, un excès d'acide provoque l'augmentation des absorptions de la bande visible et diminue celles de la bande ultraviolette comme le montre la figure 2.

On observe, en outre, un changement dans l'allure de la courbe d'absorption du sel triphénylméthanique, dans la région de l'ultraviolet moyen : la bande à  $3\,000 \text{ \AA}$ , à peine esquissée, apparue par addition de la quantité théorique d'acide chlorhydrique, disparaît tandis que la bande à  $3\,450 \text{ \AA}$ , s'élargit en une double bande dont les deux sommets, peu accusés et d'intensité voisine, sont situés à  $3\,250$  et  $3\,450 \text{ \AA}$ .

On note également, chez le sel dihydroanthracénique, un nouveau déplacement de la bande ultraviolette qui passe de  $2\,660 \text{ \AA}$  à  $2\,600 \text{ \AA}$ , venant ainsi se confondre pratiquement avec la bande triphénylméthanique correspondante.

Enfin, si l'on augmente de plus en plus les quantités d'acide, la position des bandes reste fixe, mais on observe des variations curieuses des intensités comme le montrent les figures 3 et 4, lesquelles représentent les variations des hauteurs des maxima en fonction de la teneur en acide. Ce phénomène est assez complexe, sans doute parce que le solvant doit y prendre part, bien que les spectres aient été pris très rapidement après la dissolution, en vue justement d'éviter l'influence de réactions secondaires plus lentes que la salification.

Plus facile à interpréter est la rétrogradation de la forme colorée qui semble se dessiner quand on augmente beaucoup la concentration en acide, comme on l'a fait pour le carbinol. Il doit y avoir, sans doute, retour à la forme carbinolique ou plutôt à son ester chlorhy-

drique; ce serait l'analogue, *mutatis mutandis*, de la rétrogradation de la couleur des fuchsones par un excès d'alcali.

Aux très fortes concentrations en acide chlorhydrique, le quinol-

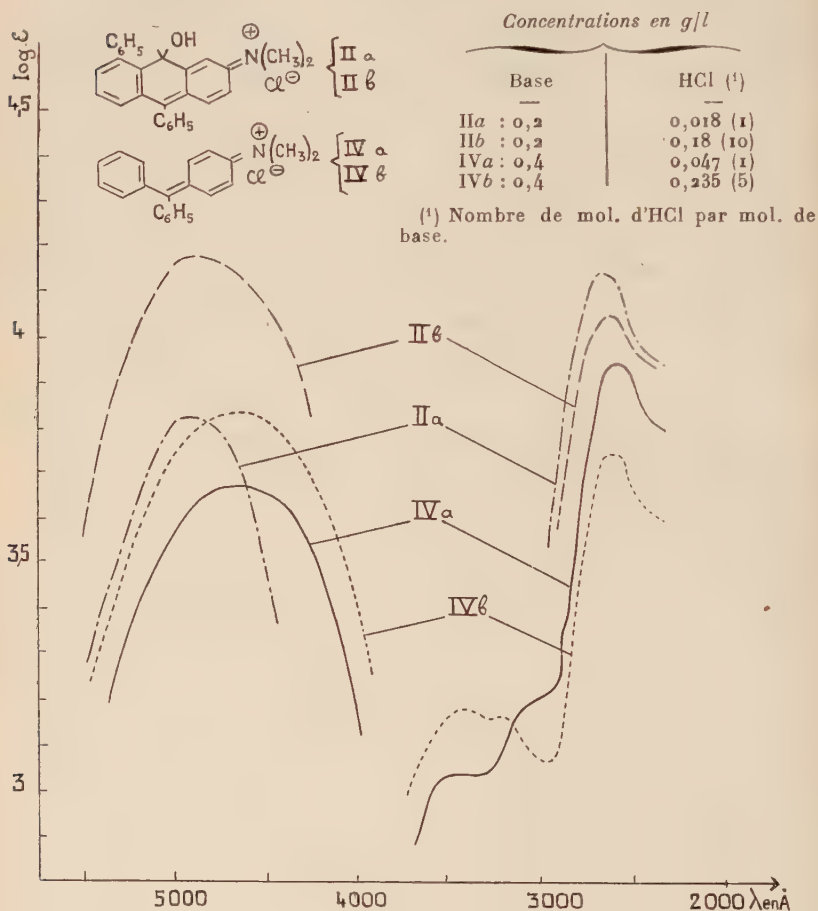


Fig. 2.

diméthylaminé en -2 se distingue du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol par la transformation profonde dont il est l'objet : elle se traduit par un net changement de teinte des solutions alcooliques fortement acides, celles-ci passant d'orangé-rouge à jaune citron : cette décoloration partielle est d'autant plus rapide que la teneur en acide est

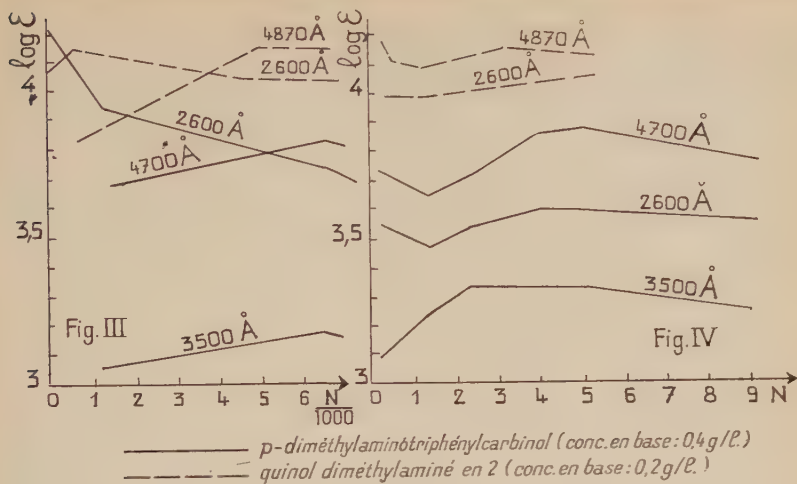


Fig. 3 et 4.

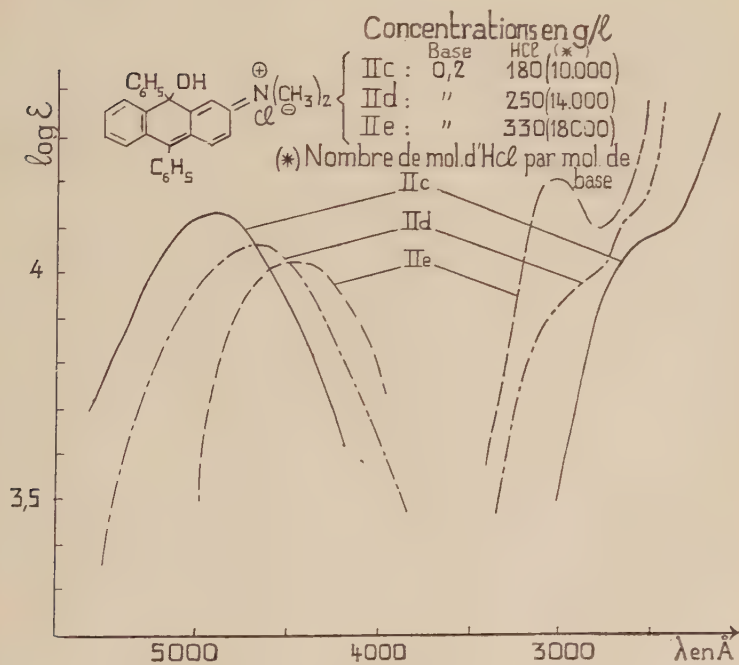


Fig. 5.



plus élevée ; dans les conditions expérimentales choisies (concentration en quinol de 0,2 g/l), elle est accomplie en deux heures pour un titre de 5,1 N en acide chlorhydrique et en dix minutes seulement pour un titre de 9,3 N. Cette transformation du quinol est irréversible, la dilution par de l'alcool pur de ces solutions concentrées ne ramenant pas la teinte orangé-rouge.

Les changements observés dans l'allure du spectre d'absorption sont indiqués figure 5 : la bande 2600 Å disparaît progressivement pour laisser place à une bande plus intense située vers 3000 Å ; en même temps, la bande visible à 4870 Å se déplace vers l'ultraviolet tandis que son intensité diminue.

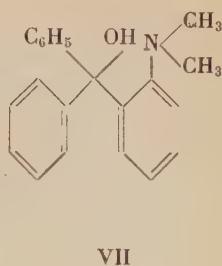
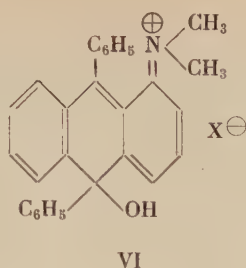
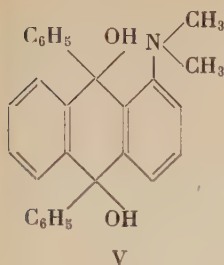
**Conclusion.** — Le comportement spectrographique du diquinol anthracénique diméthylaminé en-2 (I), libre ou salifié, est entièrement analogue à celui du *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol (III). Il est donc justifié d'attribuer au sel anthracénique coloré la formule (II) qui en fait un sel de fuchsonimonium cyclisé, le premier signalé, à notre connaissance, dans la série anthracénique.

**Diquinol mésodiphénylanthracénique diméthylaminé en -1 et *o*-diméthylaminotriphénylcarbinol.** — Etant donné l'halochromie intense manifestée par le diquinol mésodiphénylanthracénique diméthylaminé en -2, on se serait attendu à trouver un phénomène semblable, sinon plus accentué encore, avec son isomère substitué en-1, le diquinol diméthylaminé en-1 (V), pour lequel était à prévoir la transformation en sel imonium « ortho » (VI), les structures quinoïques « ortho » ayant un pouvoir chromophorique comparable à celui des structures « para » et, souvent même plus élevé. Il n'en est rien : les acides forts ne colorent pas du tout le diquinol diméthylaminé en-1 (V).

Il est de même pour le composé correspondant dans la série triphénylméthanique, l'*o*-diméthylaminotriphénylcarbinol (VII), que les acides laissent incolore comme l'avaient observé, il y a longtemps, Baeyer et Villiger <sup>(6)</sup>.

---

(6) BAEYER et VILLIGER, *Ber. chem. Gesells.*, 1904, 37, 3191.



Ainsi, sous des apparences variées, le parallélisme se maintient entre les séries diphénylanthracénique et triphényl méthanique.

Nous avons tenu à préciser ces analogies dans le cas des sels incolores, comme dans celui des sels colorés précédents, par la comparaison des spectres d'absorption, lesquels n'ont jamais été décrits dans la littérature, mis à part le spectre en figures de Hartley du quinol diméthylaminé en-1 en solution chloroformique, présenté par Allais (1).

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons constamment utilisé l'éthanol comme solvant.

L'étroite ressemblance existant entre les spectres des bases « para » se retrouve entre ceux des bases « ortho » (\*); mais, en passant d'un groupe à l'autre, l'allure générale des spectres change complètement. Ainsi, la série « para » était caractérisée par une seule et forte bande dans la région 2600 Å alors que pour la série « ortho » (voir tableau III et fig. 6), l'augmentation de  $\log \epsilon$  quand  $\lambda$  diminue est presque régulière, n'étaient trois petits maxima, assez bien accusés pour le carbinol (sommets respectivement à 2530, 2585 et 2650 Å), à peine ébauchés et légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde pour le diquinol (sommets vers 2550 et 2600 Å, légère inflexion de la courbe vers 2650 Å).

---

(\*) Pour simplifier l'exposé, nous qualifierons désormais d'« ortho » le groupe des bases : orthodiméthylaminotriphénylcarbinol et quinol diméthylaminé en-1 et de « para » celui des bases : *p*-diméthylaminotriphénylcarbinol et quinol diméthylaminé en-2.

TABLEAU III

Ortho-diméthylaminotriphénylcarbinol		Quinol diméthylaminé en -1	
Concentration : 0,64 g/l (alcool)		Concentration : 0,78 g/l (alcool)	
$\lambda$ en $\text{\AA}$	Log $\epsilon$	$\lambda$ en $\text{\AA}$ <sup>(1)</sup>	Log $\epsilon$ <sup>(1)</sup>
2 530	2,95	Vers 2 550	3,02 à 3,06
2 585	2,92	Vers 2 600	2,95 à 3,02
2 650	2,83	Point d'inflexion à 2 650	2,95

(1) Sommets trop peu nets pour être fixés avec précision.

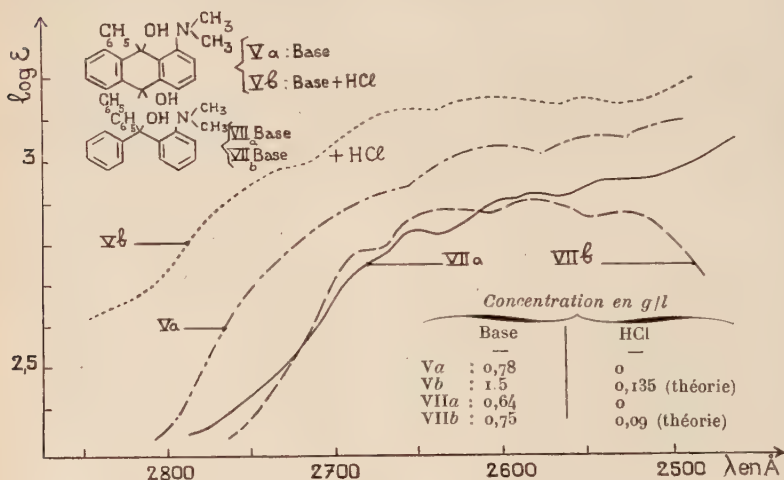
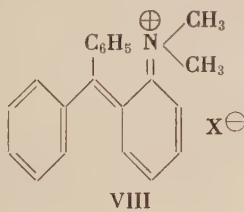
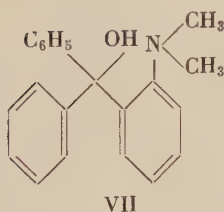
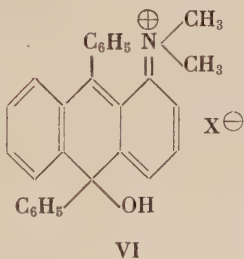
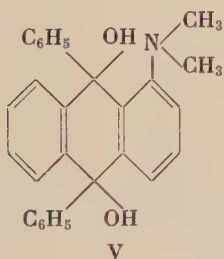


Fig. 6.

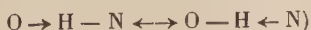
L'addition d'une seule molécule d'acide chlorhydrique aux solutions alcooliques des bases ne provoque pas de changements profonds dans leur absorption (voir fig. 6), on note seulement un affaiblissement de la bande de plus courte longueur d'onde, tandis qu'apparaît à l'autre extrémité du spectre un nouveau maximum, net surtout pour le sel carbinolique à 2 685  $\text{\AA}$ .

L'addition d'acide chlorhydrique en excès se traduit simplement avec l'un et l'autre corps par une augmentation à peu près uniforme de l'absorption tout le long du spectre, toutefois plus importante pour le diquinol que pour le carbinol ; en même temps, la bande ultraviolette extrême s'estompe de plus en plus pour finalement disparaître avec une concentration de 6 N.

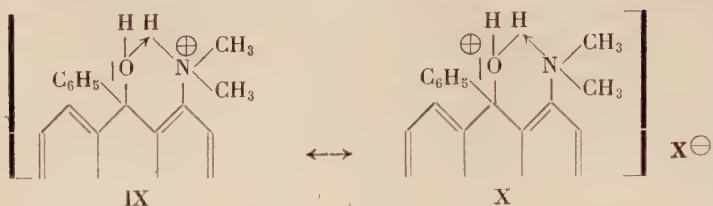
Ainsi le comportement du diquinol anthracénique diméthylaminé en -1 (V), libre ou salifié, est entièrement analogue à celui de l'orthodiméthylaminotriphénylcarbinol (VII). De plus, le fait que la chlorhydratation des deux bases n'amène aucun changement marqué dans leur spectre prouve que, contrairement à ce qui arrive pour leurs isomères du type « para », leur structure chimique est à peine modifiée par la salification ; en particulier, ils ne subissent pas la transformation en une structure orthoquinoïde colorée alors qu'une telle transformation avait lieu avec les dérivés para. Cette inaptitude des deux bases (V) et (VII) à prendre les formes orthoquinoïdes



colorées du type (VI) et (VIII), par exemple, peut s'expliquer si l'on admet que l'obstacle s'opposant au départ de la molécule d'eau, c'est-à-dire à la production de la forme anhydre colorée, est dû à la chélation de l'hydrogène, telle qu'elle est explicitée (en notation conventionnelle :

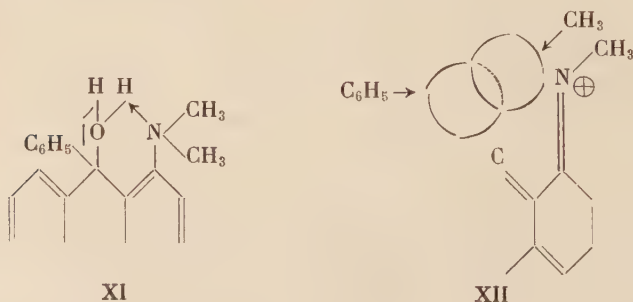


par les formules ci-après :



Cette chélation fait apparaître un échange de localisation de la charge positive entre l'atome d'azote et celui d'oxygène ; le sel serait ainsi partiellement oxonium, en même temps qu'ammonium. Il y aurait, par suite, un double motif pour que le départ d'eau ne puisse se faire par le même mécanisme qu'en « para » : d'une part stabilisation de la structure par chélation et, d'autre part, changement du caractère chimique de l'hydroxyle, qui est devenu ion oxonium et, à ce titre, a changé de fonction chimique. Ainsi la salification aurait pour effet de stabiliser l'oxhydroyle chez les bases du type « ortho » (V) et (VII) alors qu'elle le mobilise au contraire, chez leurs isomères du type « para », lesquels ne se prêtent pas à la même transformation de l'hydroxyle.

Pour que la chélation de l'hydrogène se produise sans tension excessive, il faut que l'hydroxyle vienne se placer dans le plan de l'azote aminé et du noyau adjacent. Ceci implique un pliement des structures, disposant en ailes de papillon les noyaux représentés à droite et à gauche du carbone porteur de l'hydroxyle ; cette opération n'entraîne qu'une tension minime chez les dérivés du dihydroanthracène [voir entre autres (7)] et moindre encore chez les dérivés du triphénylcarbinol.



(7) DUFRAISSE et GILLET, *Comptes Rendus*, 1947, 225, 191.



La chélation de l'hydrogène doit exister déjà, mais sous la forme simple ordinaire, dans les bases libres (XI), l'atome d'azote contribuant à ce phénomène par la mise en jeu de sa paire d'électrons; l'influence de celle-ci sur l'absorption de la lumière serait du même coup supprimée. Ceci expliquerait (tableau IV) l'influence pratiquement nulle sur le spectre du triphénylcarbinol d'un substituant diméthylaminé en « ortho » et, par contre, les changements profonds qui y sont apportés quand le même substituant passe en position « para », avec déplacement important de l'absorption vers le visible.

TABLEAU IV

Positions des maxima d'absorption pour le triphénylcarbinol, l'ortho- et le para-diméthylaminotriphénylcarbinol.

Triphénylcarbinol selon Orndorff <sup>(8)</sup>	Ortho-diméthylamino- triphénylcarbinol	Paradiméthylamino- triphénylcarbinol
2 530 Å 2 590 Å 2 653 Å	2 530 Å 2 585 Å 2 650 Å	2 620 Å

La résistance de la forme hydratée à la déshydratation ne serait pas, à elle seule, un obstacle infranchissable à la production de la forme anhydre colorée, si la stabilité de celle-ci était suffisante. Mais la disposition « ortho » des groupements entraîne, par empêchement stérique, une distorsion du système résonnant orthoquinonique (XII), déformation qui ne peut se produire dans le système paraquinonique. Il en résulte une diminution de l'énergie de résonance, comme la preuve en a été donnée, dans ces dernières années, sur des exemples variés d'empêchement stérique, spécialement dans le cas de la présence d'orthosubstituants. La conséquence générale est une diminution de stabilité de la structure résonnante ici, de la structure orthoquinonique.

En résumé, les sels colorés imoniuns « ortho » des types (VI) et (VIII) ne paraissent pas susceptibles d'existence durable pour deux raisons : stabilisation par liaison hydrogène des sels de la base hydratée incolore (IX, X) et, au contraire, diminution de stabilité de la forme orthoquinonique colorée (XII), par empêchement stérique de résonance.

(8) ORNDORFF, GIBBS, MC NULLY et SHAPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1543.

## Partie expérimentale.

***p*-diméthylaminotriphénylcarbinol (III).** — Il a été préparé par action du bromure de phénylmagnésium sur la *p*-diméthylaminobenzophénone selon la technique de Pfeiffer et Hoyer <sup>(9)</sup> : le carbinol brut, que l'on n'isole pas, est purifié par passage au picrate de fuchsonimonium et à la *p*-diméthylaminotriphénylméthylamine.

La *p*-diméthylaminobenzophénone a été préparée selon *Org. Synth.* <sup>(10)</sup> par condensation de diméthylaniline sur la benzanilide en présence d'oxychlorure de phosphore et hydrolyse de la cétimine formée. C'est le produit brut qui nous a servi de matière première :  $F_{(tube)}$  : 85°-86°; Rendt : 61 p. 100.

Picrate de diméthylfuchsonimonium :  $F_{inst.}$  : 165°; rendement par rapport à la diméthylaminobenzophénone : 54 p. 100 ;

*p*-diméthylaminotriphénylméthylamine (utilisée brute pour la transformation en carbinol) :  $F_{(tube)}$  : 85°-86°; rendement par rapport au picrate : 89 p. 100 ;

*p*-diméthylaminotriphénylcarbinol (cristallisé deux fois dans l'éthanol à 50 p. 100) :  $F_{(tube)}$  : 87°-87°5; rendement par rapport à l'amine : 59 p. 100.

***o*-diméthylaminotriphénylcarbinol (VII).** — Il a été préparé par action du bromure de phénylmagnésium sur le N,N-diméthylantranilate de méthyle selon la technique de Baeyer et Villiger <sup>(11)</sup>; le produit a été cristallisé deux fois dans l'éthanol :  $F_{inst.}$  : 161°5-162°; rendement : 28 p. 100.

**Diméthylamino-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (I).** — Il a été préparé et purifié selon la technique décrite par Allais <sup>(1)</sup>.

**Diméthylamino-1 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (V).** — Il a été préparé et purifié selon la technique décrite par Allais <sup>(1)</sup>.

**Spectres d'absorption U. V.** — Ils ont été obtenus avec un spectrographe « Hilger », le dispositif de réduction de la lumière consistant en un jeu de grilles à mailles de plus en plus fines. L'impression photographique était faite sur plaques Lumière 9 × 24 « Lumichrome, orthochromatique ultrarapides et antihalo ».

<sup>(9)</sup> PFEIFFER et HOYER, *Ber. chem. Gesells.*, 1932, 65, 919.

<sup>(10)</sup> HURD et WEBB, *Organic Syntheses*, 1927, 7, 24.

<sup>(11)</sup> BAEYER et VILLIGER, *Ber. chem. Gesells.*, 1904, 37, 3192.

Le dépouillement des plaques a été fait avec un microphotomètre enregistreur « Kipp-Zonen ».

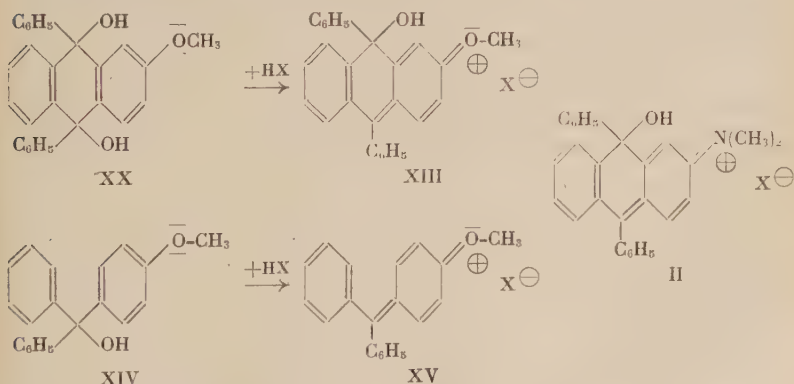
Pour éviter au maximum l'influence du solvant, surtout aux fortes concentrations en acide chlorhydrique, les solutions à examiner ont toujours été préparées extemporanément.

## CHAPITRE II

### Halochromie des diquinols mésodiphénylanthracéniques mono et diméthoxylés et transformations par les acides.

Nous avons établi dans le chapitre précédent que les quinols diphénylanthracéniques diméthylaminés en -1 ou -2 avaient les mêmes caractères d'halochromie que les triphénylcarbinols correspondants, c'est-à-dire diméthylaminés en ortho ou en para respectivement. Nous avons étudié du même point de vue les quinols anthracéniques mono et diméthoxylés.

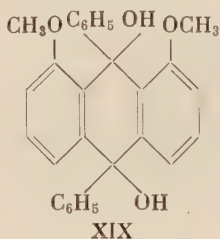
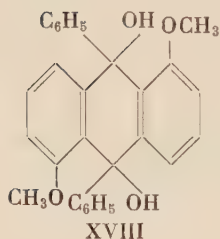
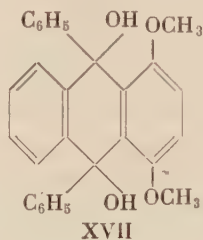
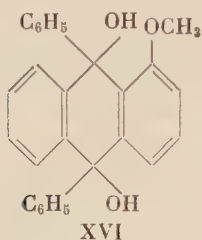
En abordant cette étude, nous supposons que le méthoxyle  $\text{—OCH}_3$  se comporterait jusqu'à un certain point comme le diméthylamino-gène  $\text{—N(CH}_3)_2$  en raison de la tendance de l'oxygène oxydique à former des sels oxoniums. On devait ainsi obtenir avec les acides forts les sels colorés (XIII) pour lesquels a été proposé <sup>(12)</sup> le nom de « sels fuchsoniums », rappelant l'analogie avec les sels fuchsonimoni-ums (II). A l'appui de cette hypothèse, le meilleur argument était fourni par le *p*-méthoxytriphénylcarbinol (XIV) et les corps analogues qui donnent avec les acides les sels colorés (XV).



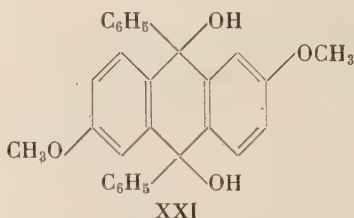
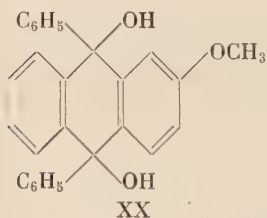
(12) DUFRAISSE et ROBERT, *Comptes Rendus*, 1950, 231, 197.

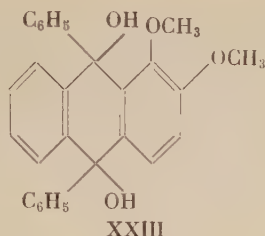
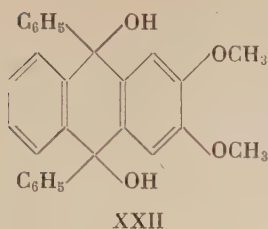
En fait, tout comme avec les corps aminés, les phénomènes se passent différemment suivant la position  $\alpha$  ou  $\beta$  du groupement chromogène, ici le méthoxyle.

Les corps du premier groupe ne se colorent pas à froid dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique en acide acétique. On le constate avec le quinol monométhoxylé-1 (XVI), et avec les quinols diméthoxylés : -1,4 (XVII), -1,5 (XVIII) et -1,8 (XIX).



Dans les mêmes conditions, les composés du second groupe manifestent une intense coloration, caractéristique du sel fuchsonium (XIII) : elle est rouge vif avec le quinol monométhoxylé-2 (XX), brun rouge avec le quinol diméthoxylé-2,6 (XXI), beige avec le quinol diméthoxylé-2,3 (XXII) et enfin rouge vif à nouveau avec le quinol diméthoxylé-1,2 (XXIII), composé qui appartient à la fois aux deux séries et qui doit ses propriétés halochromiques à la présence du méthoxyle en  $\beta$ .





Les quinols méthoxylés manifestent ainsi vis-à-vis des acides, les mêmes singularités que les quinols aminés : la position  $\beta$  est favorable à la salification chromogène, alors que la position  $\alpha$  ne l'est pas.

Ces composés ne sont pas insensibles à l'action de l'acide chlorhydrique en acide acétique quand cette action se prolonge. Dans le cas des composés halochromes, en particulier, les colorations obtenues ne sont pas stables : plus ou moins vite à froid, rapidement à chaud, elles se transforment.

Les produits résultant de cette action varient avec la nature de la matière première. Selon la position des groupements méthoxylés, on assiste à l'une ou à l'autre des transformations suivantes : *a*) estérification des deux fonctions carbinoliques ; *b*) réduction en l'hydrocarbure méthoxylé correspondant ; *c*) déméthylation avec réarrangement de type quinonique ; *d*) transformation en hydrocarbure méthoxylé portant un chlore en substitution.

Nous étudierons successivement chacun de ces cas.

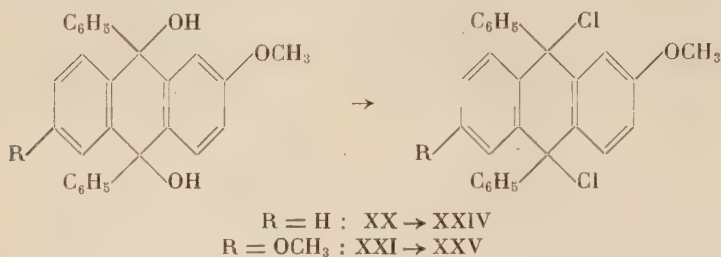
**Estérification des deux fonctions carbinoliques.** — C'est la transformation la plus simple à laquelle on pouvait s'attendre dans l'action à la température ordinaire sur les quinols étudiés d'une solution saturée acétique d'acide chlorhydrique et ce sont effectivement les mésodichlorures correspondants que l'on isole en début d'action dans la plupart des cas. Le chlorure d'acétyle conduit au même résultat et peut être utilisé concurremment avec le réactif précédent.

Comme tous ces composés se forment dans les mêmes conditions et que leur étude systématique n'aurait présenté qu'un faible intérêt, nous nous sommes contentés de noter, le cas échéant, leur formation après avoir vérifié l'identité de l'un d'entre eux, le mésodichlorure diméthoxylé en 2,6 (XXV) par l'analyse et sa transformation en diétherméthylique.

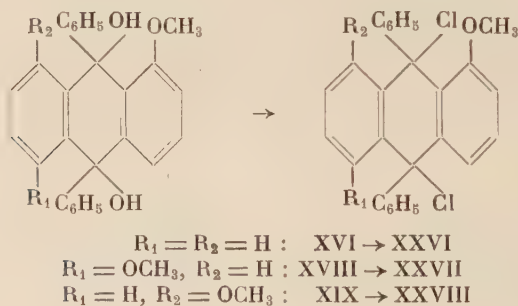
Dans le groupe des quinols méthoxylés en  $\beta$ , halochromes, les mésodichlorures (XXIV) et (XXV) correspondant respectivement aux quinols monométhoxylé-2 (XX) et diméthoxylé-2,6 (XXI) ont été iso-



lés; ils sont relativement peu stables dans le milieu où ils se forment et se transforment facilement (voir chapitre D).

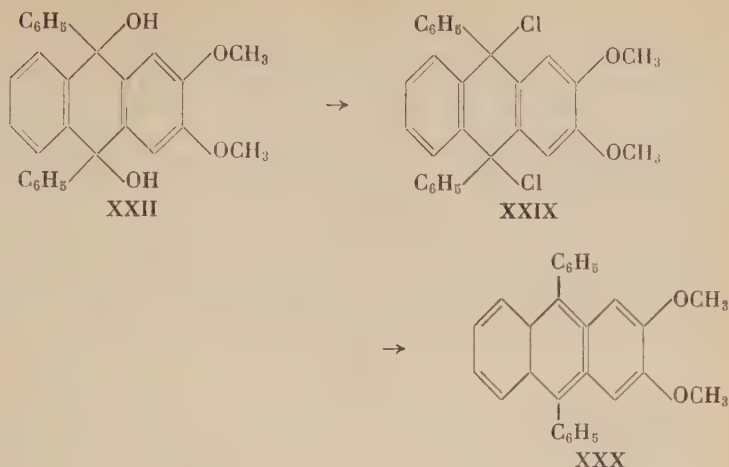


Dans le groupe des quinols méthoxylés en  $\alpha$ , non halochromes, nous avons pu isoler les mésodichlorures (XXVI), (XXVII) et (XXVIII) correspondant respectivement aux quinols monométhoxylé-1 (XVI), diméthoxylé-1,5 (XVIII) et diméthoxylé-1,8 (XIX).



Dans les conditions utilisées, nous n'avons pas pu obtenir les mésodichlorures des quinols diméthoxylés-1,4 (XVII) et -2,3 (XXII).

**Réduction en l'hydrocarbure méthoxylé correspondant.** — La réduction d'un quinol en l'hydrocarbure correspondant par action de l'acide chlorhydrique n'a été observée avec certitude qu'avec le quinol diméthoxylé en -2,3 (XXII) qui donne le diméthoxy-2,3 diphenyl-9,10 anthracène (XXX) <sup>(24)</sup>.

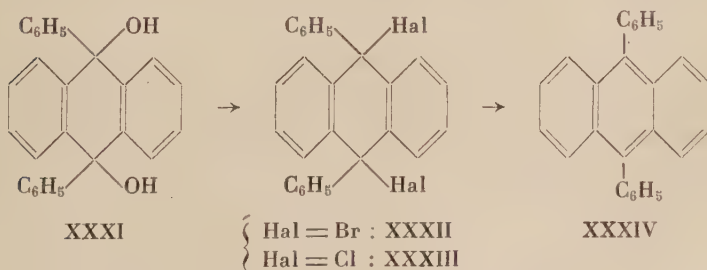


Cette réduction se produit par l'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique ou le chlorure d'acétyle.

Le réactif acétique-chlorhydrique agit déjà à la température ordinaire mais très lentement; à l'ébullition de l'acide acétique, par contre, la transformation est très rapide et elle est accompagnée de changements de teinte de la liqueur réactionnelle, variant du beige violacé au rouge : l'hydrocarbure impur cristallise.

Le chlorure d'acétyle n'a été employé qu'à la température ordinaire : après une journée de contact, la solution primitivement rouge violacé se décolore partiellement pour devenir jaune verdâtre tandis que l'hydrocarbure méthoxylé impur apparaît petit à petit.

La transformation se fait vraisemblablement par l'intermédiaire du mésodichlorure (XXIX). Elle est à rapprocher de l'obtention par

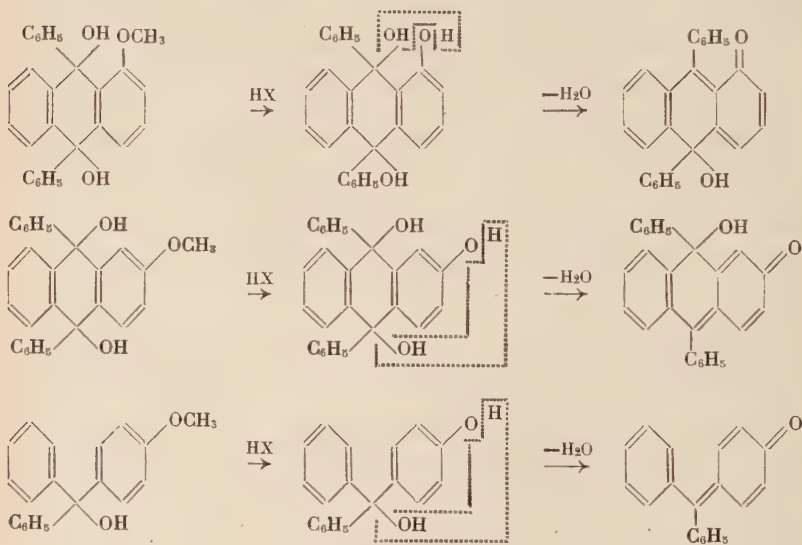


Ingold et Marshall <sup>(13)</sup> du mésodiphénylanthracène (XXXIV) en saturant à 60°, avec de l'acide bromhydrique une solution acétique de quinol mésodiphénylanthracénique (XXXI).

Dans les deux cas, la formation de l'hydrocarbure doit être attribuée à une tendance marquée du dihalogénure (dichlorure (XXIX) ou dibromure (XXXII)) à la réduction avec perte des deux halogènes en méso, comme cela a déjà été signalé par Pinazzi dans le cas du dichlorure non substitué (XXXIII) <sup>(14)</sup>.

Ainsi, la substitution dans le quinol monométhoxylé en 2 (XX), de l'atome d'hydrogène en position 3 par un second méthoxyle semble faire disparaître la possibilité de transformation en hydrocarbure méthoxylé et chloré, transformation qui est exposée plus loin.

**Réarrangement quinonique.** — En raison de la sensibilité du groupe méthoxylé à l'hydrolyse par les hydracides, on pouvait s'attendre à une transformation de la molécule de départ. Théoriquement une telle hydrolyse, portant sur un quinol anthracénique monométhoxylé, devrait donner un dérivé anthracénique du quinométhane, tout comme l'ont constaté Bistrzycki et Herbst <sup>(15)</sup> dans la série correspondante du triphénylcarbinol.



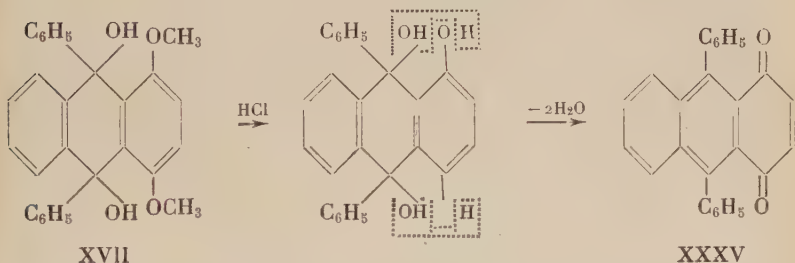
<sup>(13)</sup> INGOLD et MARSCHALL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 3080.

<sup>(14)</sup> PINAZZI, *Comptes Rendus*, 1947, 225, 503.

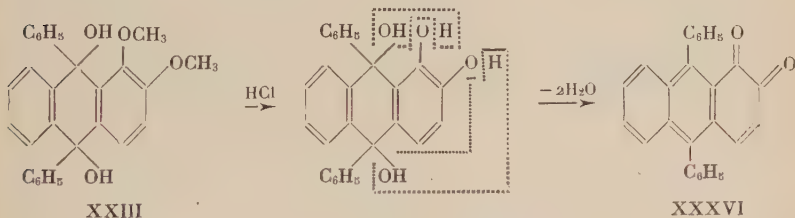
<sup>(15)</sup> BISTRZYCKI et HERBST, *Ber. chem. Gesells.*, 1903, 36, 2333.

En fait l'hydrolyse, avec réarrangement de type quinonique, n'a été observée indubitablement chez les corps anthracéniques que si elle s'exerce à la fois sur deux fonctions. Le produit résultant est alors une quinone.

Ainsi en est-il avec les deux diquinols diméthoxylés-1,4 stéréoisomères (XVII) <sup>(16)</sup>. Traités par une solution d'acide chlorhydrique à 1 p. 100 dans l'acide acétique, les deux corps ne paraissent pas réagir à froid et, en tout cas, ne développent pas de coloration notable. Mais si l'on chauffe quelques instants à l'ébullition, les cristaux incolores se dissolvent en donnant une liqueur jaune ocre d'où précipite abondamment à froid la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,4, identique au produit préparé antérieurement à partir de la quinizarone <sup>(17)</sup>.



Le diquinol diméthoxylé-1,2 (XXIII) dont l'étude a porté sur le seul stéréoisomère connu <sup>(16)</sup> subit la même transformation, quoique sous des apparences différentes.



Dès le contact à froid avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 p. 100 dans l'acide acétique, le quinol prend la couleur rouge vif, provoquée par le méthoxyle en  $\beta$  et se dissout en une liqueur de même teinte. Après quelques minutes de chauffage à l'ébullition, la réaction est terminée et la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (XXXVI) cristallise au refroidissement.

Cette quinone est le représentant d'une catégorie assez rare de composés puisqu'on ne connaît dans la série anthracénique que deux

<sup>(16)</sup> DUFRAISSE et VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], 9, 171.

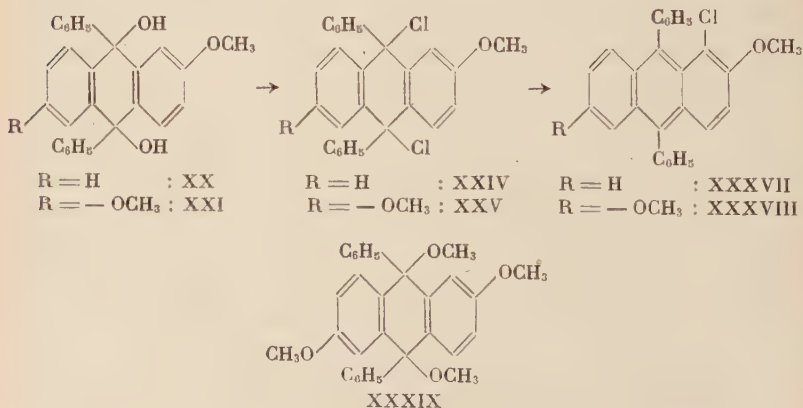
<sup>(17)</sup> DUFRAISSE, VELLUZ et MME VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* 1947, [5], 14, 1037.

autres orthoquinones à fonction simple : l'orthoanthraquinone type elle-même, sans substituant d'aucune sorte, et son produit de doublement en -4,4'.

**Transformation en hydrocarbure méthoxylé portant un atome de chlore en substitution.** — Les monométhoxy-1 (XVI) et -2 (XX) et diméthoxy-1,5 (XVIII) et -2,6 (XXI) mésodiquinols anthracéniques se comportent d'une manière particulière : quand on les traite par une solution acétique de gaz chlorhydrique, ils se transforment en les mono-ou diméthoxydiphényl-9,10 anthracènes correspondants substitués par un atome de chlore sur l'un des noyaux benzéniques extérieurs.

Le quinol monométhoxylé en -2 (XX), nous l'avons déjà vu, se dissout à la température ordinaire dans l'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique en donnant une halochromie rouge vif puis le mésodichlorure (XXIV) cristallise ; si l'on chauffe à l'ébullition, ce dernier se redissout rapidement tandis que la solution rouge devient jaune à fluorescence bleue avec cristallisation à froid du chloro-1 méthoxy-2 diphényl-9,10 anthracène (XXXVII). Le même composé se forme quand on traite le quinol par le chlorure d'acétyle à la température ordinaire et pendant plusieurs heures.

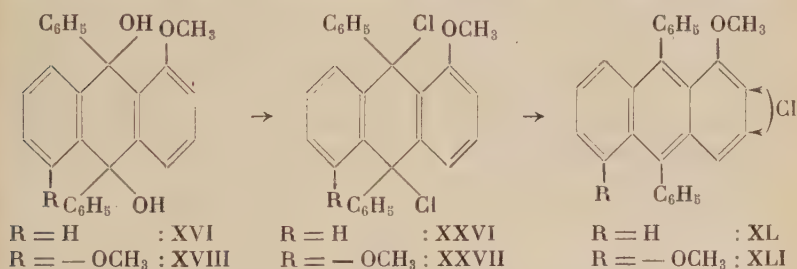
Dans le cas du quinol diméthoxylé en -2,6 (XXI), c'est le chloro-1 diméthoxy-2,6 diphényl-9,10 anthracène (XXXVIII) qui se forme, dans les mêmes conditions que précédemment, mais plus facilement puisque la réaction a déjà lieu à la température ordinaire ; au reflux de l'acide acétique, elle est seulement plus rapide. La transformation se fait aussi par l'intermédiaire du dichlorure (XXV), très instable dans le milieu utilisé, que l'on peut isoler facilement si on emploie un réactif plus dilué. Le même hydrocarbure chloré est obtenu à l'état presque pur par action, à l'ébullition, d'une solution méthano-





lique de gaz chlorhydrique saturée. L'emploi d'une solution moins concentrée conduit à la formation simultanée du diéther méthylique du quinol (XXXIX) dont la proportion croît en même temps que la dilution du réactif.

Les monométhoxy-1 (XVI) et diméthoxy-1,5 (XVIII) mésodiquinols, non halochromes, donnent lieu à des transformations plus complexes quand on les chauffe dans l'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique : peu solubles à la température ordinaire, ils se dissolvent rapidement et leur solution se colore en jaune pour devenir finalement brun violacé, en passant par de nombreuses teintes intermédiaires. Un chauffage prolongé ne conduit qu'à des résines fortement colorées desquelles nous n'avons pu isoler de composés définis. Par contre, si l'on ne chauffe que quelques minutes, on arrive à séparer par chromatographie sur alumine, avec l'un et l'autre quinol, un composé répondant à la formule brute du mésodiphénylanthracène correspondant substitué par un atome de chlore (XL) et (XLI) respectivement.

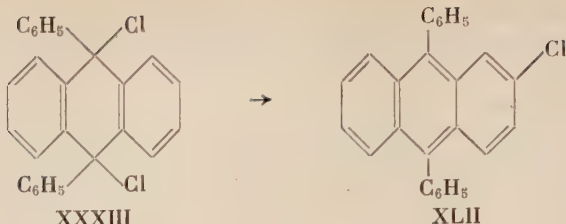


Cette transformation plutôt imprévue, des mésodiquinols précédents se fait par l'intermédiaire des mésodichlorures correspondants : ces derniers se forment d'une façon prépondérante, à la température ordinaire, dès l'addition du réactif acétochlorhydrique et ont pu être isolés (voir plus haut).

Des réactions analogues ont déjà été décrites dans la littérature. Guyot et Staehling <sup>(18)</sup>, les premiers, ont observé que le di- $\alpha$  naphtyl-9,10 dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène se décompose en donnant un di- $\alpha$  naphtyl-9,10 anthracène monochloré, sans spécifier la position de l'halogène; le dichlorure est si instable que le traitement du diquinol en solution benzénique chaude par un courant de gaz chlorhydrique donne directement l'hydrocarbure chloré. Bergmann et Blum-Bergmann <sup>(19)</sup> signalent la transformation par chauffage à 200° pendant trois heures du dichloro-9,10 diphényl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXXIII) en chloro-2 diphényl-9,10 anthracène (XLII).

<sup>(18)</sup> GUYOT et STAEHLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905 [3], 33, 1117.

<sup>(19)</sup> BERGMANN et BLUM-BERGMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1439.



En même temps, les auteurs identifient le produit de décomposition du dichlorure de mésodinaphtyldihydroanthracène obtenu par Guyot et Staehling comme étant le chloro-2 di- $\alpha$  naphtylantracène. Enfin, ils considèrent la formation du trichloro-2,9,10 anthracène par chloruration poussée de l'antraquinone <sup>(20)</sup> comme se faisant par l'intermédiaire de tétrachloro-9,9,10,10 dihydroanthracène selon le même processus.

Tenant compte de ces données, nous avons estimé que l'analogie était suffisamment grande entre les phénomènes décrits par Bergmann et les nôtres pour nous permettre de situer sur un sommet  $\beta$  l'atome de chlore de substitution dans les hydrocarbures obtenus. Dans le cas des composés monométhoxylés dissymétriques, où deux emplacements se présentaient pour l'halogène : le noyau benzénique extérieur portant le méthoxyle et l'autre, non substitué, l'influence certaine du méthoxyle nous autorisait à ne retenir que la première possibilité.

En nous basant sur ces considérations, les hydrocarbures dérivant des monométhoxy-1 et diméthoxy-1,5 mésodiquinolés seraient donc respectivement le monométhoxy-1 chloro-(2 ou 3) diphenyl-9,10 anthracène (XL) et le diméthoxy-1,5 chloro-(2 ou 3) diphenyl-9,10 anthracène (XLI). Dans le cas du composé monométhoxylé-1 la preuve a pu être donnée que le chlore ne se trouve pas en  $\alpha$  (ici sommet 4) : le produit, en effet, est différent du méthoxy-1 chloro-4 diphenyl-9,10 anthracène <sup>(23)</sup> (épreuve du point de fusion de mélange). Par contre, en l'état actuel de nos connaissances, rien ne nous permet de mieux préciser la position de l'halogène.

En ce qui concerne les hydrocarbures dérivant des monométhoxy-2 et diméthoxy-2,6 mésodiquinolés, les mêmes arguments amenaient à situer l'atome de chlore sur le sommet 3. Nous étions d'autant plus fondés à admettre cette constitution que, lorsque le même sommet est substitué par un autre méthoxyle (cas du quinol diméthoxylé-2,3), la réaction de chloration du noyau semble ne plus avoir lieu. Une fois ce travail achevé, une preuve irréfutable a été donnée, dans le même laboratoire, que l'atome d'halogène était situé

<sup>20)</sup> LIEBERMANN et BEUDET, *Ber. chem. Gesells.*, 1914, 47, 1011.

non pas en 3, comme le donnait à penser l'analogie avec la transposition de Bergmann, mais en 1, conformément aux formules XXXVII et XXXVIII <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup>.

### Partie expérimentale.

**Diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes mono et diméthoxylés.** — Les différents mésodiquinols anthracéniques mono et diméthoxylés qui nous ont servi de matières premières pour ce travail ont été préparés par phénylation des méso anthraquinones correspondantes par le bromure de phénylmagnésium selon des méthodes déjà décrites.

Mésodiquinol monométhoxylé en-1 (XVI), P. F. : 210°-211°, préparé selon Dufraisse, Velluz et Demuynck <sup>(23)</sup>.

Mésodiquinol monométhoxylé en-2 (XX), P. F. : 195°-196° et diméthoxylé-2,3 (XXII), P. F. : 221°, préparés selon Dufraisse, Demuynck et Allais <sup>(24)</sup>.

Mésodiquinol diméthoxylé en-1,2 (XXIII), P. F. : 187°-188° préparé selon Dufraisse, Pinazzi et Baget <sup>(25)</sup>.

Mésodiquinols diméthoxylés en-1,4 (XVII), isomères de P. F. : 252° et 314°, mélange des deux isomères de P. F. : 238°, en-1,5 (XVIII), P. F. : 225°-226°, en-1,8 (XIX), mélange d'isomères de P. F. : 280°, en-2,6 (XXI), P. F. : 241°-242° préparés selon Dufraisse et Velluz <sup>(16)</sup>.

**Diméthoxy-2,6 dichloro-9,10 diphényl-9,10 dihydro-9,10 anthracène** (XXV). — a) On traite à la température ordinaire 0,25 g de diméthoxy-2,6 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXI),  $F_{\text{inst}}$  : 239°-240°, par 3 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle. Le quinol se dissout d'abord complètement en une liqueur rouge vif puis, après quelques minutes, de fins cristaux peu colorés se déposent : on les sépare et les lave avec de l'éther anhydre jusqu'à ce que l'éther de lavage ne soit plus coloré ni fluorescent. Les cristaux sont séchés sous vide à la température ordinaire. Rdt : 63 p. 100. Produit peu stable.  $F_{\text{inst}}$  : 174°-176° avec décomposition.

*Anal.* : Calc. p. 100 : Cl, 15,37. — Tr. : Cl, 15,51.

b) On traite à la température ordinaire 0,16 g de diquinol diméthoxylé-2,6 par 2 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique

<sup>(21)</sup> ETIENNE et SALMON, *Comptes Rendus*, 1952, 234, 340.

<sup>(22)</sup> ETIENNE et SALMON, *Comptes Rendus*, 1952, 235, 70.

<sup>(23)</sup> DUFRAISSE, VELLUZ et DEMUYNCK, *Comptes Rendus*, 1942, 215, 111.

<sup>(24)</sup> DUFRAISSE, DEMUYNCK et ALLAIS, *Comptes Rendus*, 1942, 215, 487.

<sup>(25)</sup> DUFRAISSE, PINAZZI et BAGET, *Comptes Rendus*, 1943, 217, 375.

à 1,8 p. 100 dans l'acide acétique. En agitant, le quinol se dissout lentement tandis que le dichlorure cristallise petit à petit au sein d'une liqueur rouge vif. Après une demi-heure de contact, on sépare les cristaux qu'on lave abondamment à l'éther anhydre comme dans l'exemple précédent. Rdt. : 36 p. 100.  $F_{\text{inst.}}$  : 174°-176° avec décomposition.

Ce dichlorure diméthoxylé-2,6, traité à la température ordinaire par du méthanol absolu conduit au tétraméthoxy-2,6,9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXXIX).  $F_{\text{inst.}}$  : 284°-285° après recristallisation dans le xylène. Cristaux incolores peu solubles dans les alcools, les carbures benzéniques, l'acétate d'éthyle, le chloroforme.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,62 ; H, 6,24. — Tr. : C, 80,04 ; H, 6,28.

**Méthoxy-2 dichloro-9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène** (XXIV). — On le prépare de la même façon que le dérivé diméthoxylé-2,6 (*b*).  $F_{\text{inst.}}$  : 158°-160° avec décomposition. Composé peu stable.

**Méthoxy-1 dichloro-9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène** (XXVI). — On l'obtient selon la méthode *b*) de préparation du dérivé diméthoxylé-2,6,  $F_{\text{inst.}}$  : 190°-192° avec décomposition.

**Diméthoxy-1,5 dichloro-9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène** (XXVII). — On l'obtient selon la méthode *a*) de préparation de l'isomère diméthoxylé-2,6. Recristallisation dans le toluène.  $F_{\text{inst.}}$  : 205°-207° avec décomposition. Cristaux incolores assez solubles dans le chloroforme et le benzène, moins solubles dans le toluène et le xylène.

**Diméthoxy-1,8 dichloro-9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène** (XXVIII). — On le prépare par la même méthode que l'isomère diméthoxylé-1,5. Recristallisation dans le toluène.  $F_{\text{inst.}}$  : 195°-197° avec décomposition.

**Diméthoxy-2,3 diphenyl-9,10 anthracène**. (XXX). — On mélange 0,033 g de diméthoxy-2,3 diphenyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXII),  $F_{\text{inst.}}$  : 221°-222°, et 0,3 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle et agite jusqu'à dissolution : la liqueur rouge violacé obtenue est laissée en repos pendant 15 heures. Au bout de ce temps, la solution devient jaune verdâtre et des cristaux se déposent. On évapore sous pression réduite l'excès de solvant et recristallise dans l'acide acétique.  $F_{\text{inst.}}$  : 255°-257° ;  $F_{\text{inst.}}$  : du mélange avec le diméthoxy-2,3 diphenyl-9,10 anthracène ( $F_{\text{inst.}}$  : 265°-266°) : 259°-260°.

**Diphényl-9,10 anthraquinone-1,2** (XXXVI). — On chauffe quelques minutes à reflux 0,1 g de diméthoxy-1,2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXIII),  $F_{\text{inst.}}$  : 187°-188°, avec 0,5 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1,8 p. 100 d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique. La liqueur rouge dépose par refroidissement de belles aiguilles orangé rouge. On purifie par deux recristallisations dans l'éthanol. Rdt : 35 p. 100. La diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 présente trois points de fusion instantanée dus vraisemblablement à un phénomène de polymorphisme : l'un à 213°, l'autre à 216° et le troisième à 220° après un chauffage préalable de quelques minutes sous vide à 200°.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 86,64 ; H, 4,47. — Tr. : C, 86,3 ; H, 4,2.

**Diphényl-9,10 anthraquinone-1,4** (XXXV). — La technique de préparation et les rendements sont les mêmes que l'on parte de l'un ou l'autre des deux quinols méthoxylés-1,4 stéréoisomères,  $F_{\text{inst.}}$  : 314° et 252°, ou de leur mélange,  $F_{\text{inst.}}$  : 238° <sup>(16)</sup>.

On chauffe quelques minutes à reflux 0,05 g de diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XVII) et 0,45 cm<sup>3</sup> d'une solution à 1,8 p. 100 d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique : la suspension primitivement incolore se clarifie tandis que se développe une forte coloration jaune ocre ; la quinone cristallise par refroidissement. Par précipitation de la liqueur mère avec de l'eau, on récupère un second jet assez pur. On recristallise dans l'éthanol. Rdt : 60 p. 100. Cristaux jaune-ocre,  $F_{\text{inst.}}$  : 217°, identifiés avec le produit préparé antérieurement à partir de la quinizarone <sup>(17)</sup>.

**Chloro-1 méthoxy-2 diphényl-9,10 anthracène** (XXXVII). — On mélange 0,17 g de méthoxy-2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XX),  $F_{\text{inst.}}$  : 195°-196° et 1,2 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle et agite jusqu'à dissolution : la liqueur jaune-orangé obtenue est laissée en repos pendant 20 heures ; le liquide devient jaune brun à vive fluorescence bleue et de gros cristaux jaunes ont été déposés. On recristallise dans l'acide acétique. Rdt : 60 p. 100.  $F_{\text{inst.}}$  : 174°-175°. Losanges jaunes très solubles dans le benzène, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'éther, peu solubles dans les alcools et l'acide acétique.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,12 ; H, 4,85 ; Cl, 8,98. — Tr. : C, 82,68 ; H, 4,99 ; Cl, 8,97.

**Chloro-1 diméthoxy-2,6 diphényl-9,10 anthracène** (XXXVIII). — On mélange 0,5 g de diméthoxy-2,6 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XXI),  $F_{\text{inst.}}$  : 239°-240°, et 28 cm<sup>3</sup> d'une



solution saturée d'acide chlorhydrique dans le méthanol. La suspension de couleur rouge brique disparaît au bout de dix minutes de reflux pour donner une liqueur jaune-orangé et des cristaux jaunes se déposent. On dilue avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau et sépare les cristaux. On recristallise successivement dans l'éthanol et l'acétate d'éthyle. Rdt : 46 p. 100.  $F_{\text{inst.}}$  : 187°-188°. Aiguilles jaunes solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le dioxanne.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,14 ; H, 4,98 ; Cl, 8,34. — Tr. : C, 79,23 ; H, 5,03 ; Cl, 8,47.

**Chloro-(2 ou 3) méthoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (XL).** — On chauffe trois minutes au reflux 0,3 g de méthoxy-1 diphenyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XVI) et 30 cm<sup>3</sup> d'une solution à 10 p. 100 d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique : la liqueur devient fluorescente et légèrement brune. On reprend par de l'eau, extrait à l'éther, lave la solution étherée avec de l'eau et l'évapore à sec ; le résidu est dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de cyclohexane et chromatographié sur alumine : on recueille la fraction fluorescente qui passe en tête. On recristallise dans l'acide acétique. Rdt : 70 p. 100.  $F_{\text{inst.}}$  : 165°-166° ;  $F_{\text{inst.}}$  du mélange avec le méthoxy-1 chloro-4 diphenyl-9,10 anthracène ( $F_{\text{inst.}}$  : 172°-173°) : 125°-130°.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 82,12 ; H, 4,85 ; Cl, 8,98. — Tr. : C, 82,25 ; H, 4,84 ; Cl, 9,07.

**Chloro-(2 ou 3) diméthoxy-1,5 diphenyl-9,10 anthracène (XLI).** — On chauffe 15 minutes à reflux une suspension de 0,7 g de diméthoxy-1,5 diphenyl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (XVIII) dans 140 cm<sup>3</sup> d'une solution à 8 p. 100 d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique ; le produit se dissout et la liqueur prend une teinte violacée foncée. On reprend par de l'eau, extrait à l'éther, lave la solution étherée avec de l'eau, la sèche sur sulfate de soude et l'évapore à sec ; le résidu est dissous dans du cyclohexane et chromatographié sur alumine : on recueille la fraction fluorescente peu colorée qui passe en tête. On recristallise deux fois dans l'acétate d'éthyle. Rdt : 25 p. 100.  $F_{\text{inst.}}$  : 239°-240°.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 79,14 ; H, 4,98 ; Cl, 8,34. — Tr. : C, 79,08 ; H, 5,20 ; Cl, 8,24.

*Laboratoire de Chimie organique.  
du Collège de France, Paris.*

## LIVRES NOUVEAUX

---

**Analyse quantitative minérale**, par Gaston CHARLOT et Denise BÉZIER. Troisième édition entièrement refondue. Un vol. de 824 pages, avec 211 figures ( $17 \times 24,5$ ). Masson et Cie, éditeurs, Paris. Prix : broché : 6 200 fr; cartonné toile : 7 000 fr.

Il s'agit là d'un ouvrage déjà « classique » en analyse chimique, et qui n'a guère besoin d'être présenté. Le succès des deux précédentes éditions a suffisamment montré son utilité et sa qualité.

Rappelons qu'il est divisé en deux grandes parties : la première partie traite des moyens variés dont dispose la chimie analytique tant pour effectuer des dosages que d'une façon plus générale pour étudier les phénomènes de la chimie des solutions. Les différents types de réactions qui peuvent être mises en jeu sont étudiés ; d'autre part, sont décrites les différentes méthodes qui permettent de suivre les phénomènes.

La deuxième partie traite du dosage des éléments, qui sont étudiés les uns à la suite des autres dans l'ordre alphabétique.

Cette troisième édition a été refondue et augmentée en certains de ses chapitres. Signalons en particulier que les principales méthodes instrumentales ont été spécialement développées : spectrophotométrie par absorption et méthodes électrochimiques. Les réactions électrochimiques sont présentées sous une forme entièrement nouvelle.

De très nombreux modes opératoires et références ont été modifiés dans le dosage des éléments, en tenant compte à la fois des publications nouvelles et des essais effectués dans les laboratoires des auteurs.

Ainsi entièrement mis à jour, l'ouvrage conserve toujours, en dépit de son importance inévitable, son caractère de guide pratique plutôt que de traité développé. Il permet à l'analyste de s'orienter parmi les nombreuses méthodes proposées et de mettre au point la plus appropriée au problème qu'il doit résoudre.

Des tables de données numériques, une rubrique de « Documentation générale » (Bibliographie par sujets), un important index des matières et un index des auteurs facilitent la consultation de l'ouvrage.

## Divisions de l'ouvrage.

### I. Les méthodes générales d'analyse (370 pages).

Généralités. — Précision des mesures. Utilisation des méthodes statistiques. — Volumétrie. — Réaction entre les acides et les bases. Acidimétrie. — Réactions entre les oxydants et les réducteurs. Oxydimétrie. — Réactions mettant en jeu à la fois acidimétrie et oxydo-réduction. — Titrimétrie par formation de complexes. — Titrimétrie par précipitation. — Propriétés des précipités. Séparations par précipitation. — Séparations par chromatographie et par échange d'ions. — Séparations par distillation et par dégagement gazeux. — Dosages dans les solvants variés. — Réactions en présence de deux solvants non miscibles. — Réactions en présence de deux solvants non miscibles. Séparations par extraction. — Gravimétrie. — Echantillonnage. — Les méthodes instrumentales d'analyse. — Spectrophotométrie par absorption ou colorimétrie. — Spectrophotométrie par émission. — Méthodes électrochimiques d'analyse. — Séparations par électrolyse. — Electrolyse interne. — Electrographie. — Polarographie. — Potentiométrie. — Ampérométrie. — Coulométrie. — Conductrimétrie. — Méthodes utilisant la radioactivité. — Dosage des traces. — Semi-micro et microdosages. — Mise en solution. — Destruction des matrices organiques en vue du dosage des éléments minéraux ou minéralisation. — Analyse des gaz.

### II. Dosage des principaux éléments (400 pages).

Les éléments sont étudiés les uns à la suite des autres dans l'ordre alphabétique.

Données numériques et documentation générale. — Index alphabétique des matières. — Index alphabétique des auteurs.

P. I.

---

*Le Gérant : G. MASSON.*

---

DÉPÔT LÉGAL : 1955, 4<sup>e</sup> TRIMESTRE, N<sup>o</sup> D'ORDRE 2107. MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup>, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N<sup>o</sup> 3242. — 11-1955.

# CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DU CARBONE A HAUTES TEMPÉRATURES ET BASSES PRESSIONS (\*)

Par XAVIER DUVAL

## INTRODUCTION

L'étude de la combustion du carbone sous ses différentes formes a suscité un nombre considérable de travaux. Mais le problème est si complexe, et les résultats si peu concordants (quand ils ne sont pas absolument contradictoires), qu'il est encore impossible actuellement d'en donner une théorie complète et cohérente (dont les éléments même sont encore à peine connus). Les divergences entre les résultats tiennent surtout à la variété des carbones utilisés.

En premier lieu, la plupart des carbones contiennent des impuretés dont il est difficile de se débarrasser, et beaucoup d'entre elles ont un rôle catalytique certain dans la combustion. En second lieu, les structures même du carbone sont extrêmement variées; elles s'étendent depuis le graphite jusqu'au carbone pratiquement amorphe. Enfin, à cette structure cristalline élémentaire, se superpose la texture poreuse de l'échantillon utilisé; elle est au moins aussi importante que la structure cristalline au point de vue cinétique. La porosité rend extrêmement difficile de mesurer la part de la surface interne qui participe à la combustion. C'est seulement tout récemment (21, 33) que l'on a effectué simultanément sur le graphite des mesures de vitesse de combustion et des mesures d'aires par la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller.

Enfin, dans la combustion aux pressions ordinaires, la vitesse est limitée non seulement par la diffusion dans les pores, mais aussi souvent par la diffusion de l'oxygène vers la surface du carbone, et celle des produits en sens opposé. La lenteur des vitesses de diffusion favorise d'autre part la prédominance de réactions secondaires.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy le 20 mai 1954, pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

On conçoit qu'à travers de telles complications, il est très difficile de remonter à l'acte chimique élémentaire entre l'oxygène et le carbone. Il est cependant évident que sa connaissance est fondamentale pour l'élaboration d'une théorie plus générale de la combustion.

TRAVAUX ANTÉRIEURS A HAUTES TEMPÉRATURES ET A BASSES PRESSIONS.

— Le premier essai de détermination directe du mécanisme fut fait par Langmuir (29), lorsqu'il appliqua à la combustion du carbone la technique qui lui permit d'analyser le mécanisme de nombreuses réactions hétérogènes entre gaz et métaux. Rappelons que celle-ci consiste à faire réagir le gaz avec un filament du métal chauffé électriquement. La pression du gaz est assez faible (de l'ordre de  $10^{-3}$  mm Hg), pour que le libre parcours moyen des molécules soit plus grand que les dimensions de l'ampoule à réaction. Dans ces conditions, l'analyse des réactions élémentaires est facilitée pour les raisons suivantes :

1. — La vitesse d'arrivée du gaz sur la surface du filament est exactement connue, les phénomènes de diffusion étant éliminés ;

2. — La température du gaz qui réagit avec le filament est connue, car c'est la température de l'enceinte, que l'on peut d'ailleurs éventuellement faire varier indépendamment de celle du filament ;

3. — Les réactions secondaires en phase gazeuse sont éliminées, car le gaz est généralement à une température trop basse, et, du fait de la faible pression, le nombre des collisions y est considérablement diminué ;

4. — On peut souvent éliminer immédiatement les produits primaires par piégeage dans l'air liquide.

Concernant les réactions de l'oxygène et du carbone, Langmuir ne publia que des résultats préliminaires non poursuivis ultérieurement. L'essentiel de ses observations peut être résumé ainsi : les résultats sont difficilement reproductibles et dépendent fortement de l'histoire antérieure du filament. Lors de l'introduction d'une certaine quantité d'oxygène au contact d'un filament incandescent, une certaine partie disparaît rapidement pour donner du  $\text{CO}_2$  pur. Le reste forme sur la surface un composé d'adsorption volatilisable sous forme de CO seulement à très haute température (plus d'une demi-heure est nécessaire à  $2\,200^\circ\text{K}$ ). Ces résultats n'ont jamais été confirmés par les travaux ultérieurs d'autres auteurs. La principale objection aux expériences de Langmuir est qu'elles étaient effectuées dans un système statique, où le  $\text{CO}_2$  formé était rapidement éliminé par piégeage, mais où le CO pouvait donner lieu à des réactions secondaires, en particulier s'oxyder en  $\text{CO}_2$ . Il est aussi possible que les filaments dont il disposait alors n'étaient pas suffisamment purs. C'est en effet vers cette époque qu'il avait trouvé 2,5 V pour le potentiel de sortie du



carbone, probablement à cause de la présence d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux.

Les expériences furent reprises par la même méthode, avec de nombreuses variantes, au laboratoire de Eucken par Sihvonen (48, 49), qui a, pendant son séjour dans ce laboratoire et ultérieurement, publié une cinquantaine de notes et mémoires sur la combustion du carbone dans des conditions variées. Ses travaux sont malheureusement extrêmement confus, et il est quasiment impossible de les résumer et de les discuter ici. Les plus importants ont été analysés par Eucken (13). Signalons seulement que Sihvonen avait trouvé que la réaction était d'ordre 1, avec formation simultanée de CO et CO<sub>2</sub> jusqu'à 2 000° K; il observait d'autre part pour la première fois une décroissance de la vitesse au-dessus de 1 500° K.

Ces recherches furent reprises dans le même laboratoire par L. Meyer (35) avec beaucoup de soin, ce qui a contribué à donner à ses résultats un grand crédit et une large diffusion. Ils sont résumés dans le traité de chimie physique de Eucken (14) et L. Meyer lui-même en a donné un résumé très concis au colloque de Nancy sur la combustion du carbone (38), en les confrontant avec ceux de Strickland-Constable, dont nous parlerons plus loin.

L. Meyer a perfectionné la méthode de Langmuir en effectuant la combustion dans un courant très rapide d'oxygène sous basse pression, de sorte que le CO et le CO<sub>2</sub> sont éliminés immédiatement de l'ampoule à réaction au fur et à mesure de leur formation. Les résultats permettent de distinguer nettement deux types de réaction, le premier jusqu'à 1 500° K, le second à partir de 1 800° K.

De 900° à 1 400° K la réaction est du premier ordre, c'est-à-dire simplement proportionnelle à la pression d'oxygène, avec un coefficient thermique d'environ 25 kcal, et un rapport CO/CO<sub>2</sub> égal à 1, indépendant de la pression et de la température. Le mécanisme de la réaction impliquerait une dissolution de l'oxygène entre les plans du graphite proportionnellement à la pression. Elle serait confirmée par un changement de résistivité électrique, et par les diagrammes de diffraction des rayons électroniques qui montreraient un écartement des plans du réseau de graphite sous l'action de l'oxygène.

Au-dessus de 1 500° K apparaît le phénomène remarquable d'une diminution de la vitesse avec l'élévation de température, déjà découvert par Sihvonen, et nettement mis en évidence par Meyer.

La vitesse de combustion augmente de nouveau rapidement au-dessus de 1 800° K, avec un coefficient thermique élevé de 70 à 90 kcal. La réaction est d'ordre zéro, et le rapport CO/CO<sub>2</sub> égal à deux, indépendant de la pression et de la température. Le mécanisme correspondrait à la vaporisation d'un complexe de surface formé sur les atomes de bordure des plans du graphite, donnant simultanément

lors de la vaporisation deux molécules d'oxyde de carbone et une molécule de gaz carbonique.

Entre 1 500° et 1 800° K, la reproductibilité des résultats est très mauvaise, et Meyer en voit la raison dans la participation simultanée des deux mécanismes. On verra qu'en réalité l'étude de cette zone de transition est fondamentale dans la recherche du mécanisme de la réaction.

De nouvelles expériences ont été effectuées plus récemment par Strickland-Constable (52, 53), dont L. Meyer a donné une confrontation critique avec ses propres résultats (38). La plus importante objection est l'utilisation d'une atmosphère d'oxygène stationnaire, au lieu d'une méthode dynamique. Strickland-Constable trouve une réaction d'ordre un de 1 000° à plus de 2 000° K, donnant essentiellement du CO. La variation avec la température n'est pas précisée, si ce n'est que l'auteur observe une diminution de vitesse à haute température, et un effet important de l'histoire antérieure du filament.

Le résumé succinct qui précède suffit à montrer que certains résultats expérimentaux obtenus dans ces travaux sont en contradiction, même pour des données aussi fondamentales que l'ordre ou la nature des produits. L'intérêt du problème justifiait donc une nouvelle étude, dont certains résultats préliminaires ont déjà été publiés à l'occasion du Colloque International sur la Combustion du Carbone, tenu à Nancy en 1949 (11).

## PREMIÈRE PARTIE

### Méthode expérimentale.

**Appareil.** — La méthode utilisée est analogue à celle de L. Meyer. Elle consiste à faire passer un courant d'oxygène sous basse pression dans une ampoule contenant un filament de carbone chauffé pendant la durée de l'expérience à une température déterminée. Les gaz, entraînés par une pompe à diffusion, passent ensuite successivement dans des pièges à azote liquide où le CO<sub>2</sub> et le CO (après oxydation catalytique en CO<sub>2</sub>) sont condensés séparément. Les quantités de CO<sub>2</sub> et de CO formés pendant l'expérience sont ensuite mesurées manométriquement avec une jauge de McLeod.

La figure 1 représente le schéma de l'appareil utilisé. L'oxygène pur est stocké dans un ballon de réserve (O<sub>2</sub>). Il est introduit dans l'appareil au moyen de la fuite capillaire interchangeable F. Un jeu de trois fuites capillaires permet d'obtenir dans l'ampoule à réac-

tion A toutes les pressions entre  $5 \cdot 10^{-5}$  et  $3 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. L'oxygène ayant passé la fuite est débarrassé des dernières impuretés condensables éventuelles dans le piège P1. L'oxygène pénètre ensuite dans l'ampoule à réaction A, où se trouve le filament de carbone chauffé électriquement. La pression d'oxygène y est mesurée par un raccordement à la jauge de McLeod par l'intermédiaire d'un piège à vapeur de mercure P6. Les produits de la réaction et l'excès d'oxygène sont évacués rapidement par la pompe à diffusion D1, dont la vapeur de mercure peut éventuellement être arrêtée par le piège P3

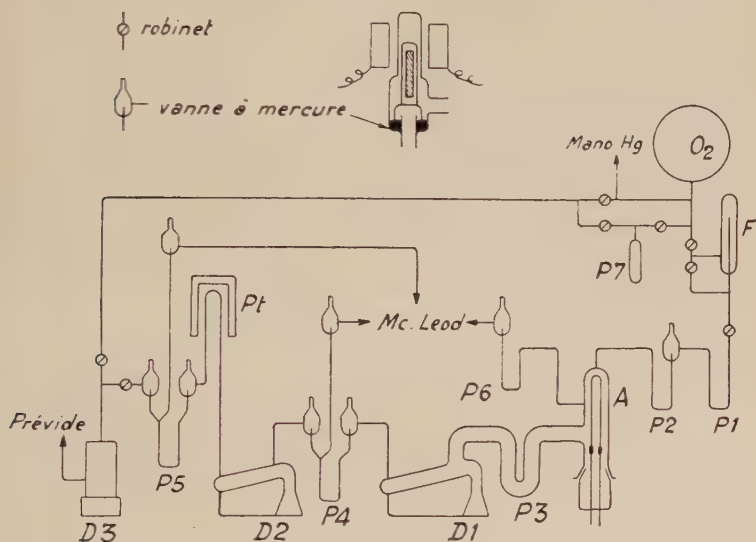


Fig. 1. — Appareil utilisé pour les expériences de combustion.

dans la glace carbonique. Les gaz passent ensuite dans le piège P4 refroidi dans l'azote liquide ( $-195^{\circ}$ ), où le gaz carbonique se condense. L'oxyde de carbone et l'excès d'oxygène sont refoulés, par la pompe à diffusion à vapeur de mercure D2, vers le four à catalyse (Pt), où le CO s'oxyde en  $\text{CO}_2$ . Celui-ci est condensé en P5 dans l'azote liquide et l'excès d'oxygène est évacué par la pompe à diffusion à vapeur de mercure à trois étages D3.

L'ampoule à réaction a un diamètre de 3,5 cm et une longueur de 12 cm. Elle est munie de fenêtres planes soudées pour la mesure des températures au moyen d'un pyromètre optique de Ribaud à disparition de filament et coins absorbants. Le pouvoir émissif du carbone dans le rouge a été pris égal à 1. Le filament de carbone est fixé aux

entrées de courant en tungstène au moyen de mâchoires en graphite de haute pureté ou en acier. Le débit gazeux mesuré dans l'ampoule à réaction est de 3,8 l/sec.

Un certain nombre de perfectionnements se sont enfin avérés nécessaires afin de mesurer avec quelque précision des quantités de produits de réaction extrêmement faibles, de l'ordre de  $10^{-8}$  mole. L'oxydation de CO est effectuée à 550° C dans un tube de silice soudé, recouvert intérieurement d'une couche très mince de platine déposée par pulvérisation cathodique. La plupart des robinets ont été remplacés par des vannes à mercure, dont la commande électromagnétique instantanée a permis des expériences nécessaires de très courte durée.

**Mode opératoire.** — La majorité des expériences de combustion ont été exécutées de la façon suivante: le filament de carbone et le reste de l'appareil étant suffisamment dégazés, l'oxygène est introduit par la fuite F, en amont de laquelle la pression d'oxygène est ajustée de façon à donner la pression désirée en A. Lorsque celle-ci a atteint son équilibre (au bout d'environ 2 min.), elle est lue exactement à la jauge de McLeod, et les pièges P4 et P5 sont refroidis dans l'azote liquide. Le filament est alors chauffé pendant un temps donné par application d'une tension déterminée auparavant pour donner la température désirée. La pression et la température sont mesurées de nouveau pendant la combustion. Après extinction du filament et arrêt du courant d'oxygène, l'appareil est évacué par la pompe D3; on mesure finalement avec la jauge de McLeod les pressions qui s'établissent respectivement dans les pièges P4 et P5 après leur réchauffage.

**Produits utilisés.** — *Oxygène.* — L'oxygène utilisé dans les expériences a été préparé par différentes méthodes. Dans les premières séries d'expériences, il était préparé par décomposition thermique de permanganate de potassium placé dans un tube de Pyrex relié au ballon de stockage d'oxygène. Le permanganate était d'abord dégazé par chauffage sous vide jusqu'à début de décomposition. Malgré ce traitement, l'oxygène produit ultérieurement contient des quantités importantes de CO<sub>2</sub> et surtout d'eau, dont il était séparé par fractionnement et par stockage en présence de perchlorate de magnésium anhydre. L'oxygène a aussi été préparé par décomposition catalytique de l'eau oxygénée sur une spirale de platine suivant la méthode de H. von Wartenberg.

Finalement nous avons obtenu de l'oxygène suffisamment pur, et donnant des résultats identiques dans les expériences de combustion, simplement en condensant dans le piège P6, placé dans l'azote liquide, quelques dizaines de centimètres cubes d'oxygène liquide



provenant d'un tube d'oxygène comprimé. Le premier tiers était distillé pour éliminer l'azote, le deuxième tiers recueilli dans le ballon de stockage, et le reste était rejeté.

**Filaments de carbone.** — Les filaments de carbone utilisés ont été de deux types, non graphitisés et graphitisés.

Les premiers sont analogues à ceux qu'utilise encore l'industrie des lampes à incandescence pour certains usages spéciaux <sup>(1)</sup>. Ces filaments sont généralement obtenus à partir d'un support de cellulose carbonisée que l'on fait grossir par dépôt de carbone en le chauffant à une température relativement basse dans une atmosphère d'hydrocarbures. Nous en avons fait de semblables à partir de fils de rayonne carbonisés sous vide vers 900° C, puis nourris par chauffage dans la vapeur de tétrachlorure de carbone, suivant les méthodes utilisées par Pirani (40) et par Nishijama (39).

Ces filaments ont une faible densité, voisine à 1,6 ; cependant, les mesures d'aire par adsorption décrites plus loin (Cf. p. 32) montrent que leur aire ainsi mesurée n'est que quatre fois environ l'aire géométrique, et que par conséquent ils ne sont pas poreux ; nous pensons que cette observation est une donnée importante dont on devra tenir compte pour expliquer la structure de certains carbones. Ces filaments sont aussi caractérisés par un coefficient de température négatif de la résistivité, au moins jusqu'aux plus hautes températures utilisées (environ 2 500° K). Enfin, leur diagramme de rayons X est semblable à celui des noirs de carbone, et montre qu'ils n'ont pas de structure graphitique (Planche I, fig. 2).

De nombreux essais ont été faits afin de perfectionner la technique de préparation des filaments graphitisés appelés souvent dans la littérature (22) filaments « métallisés », à cause de leur aspect gris et très brillant. Elle consiste à nourrir lentement un filament fin analogue aux précédents, chauffé à haute température (2 500° K), dans un gaz contenant une vapeur carbonée susceptible de se décomposer thermiquement. Après de nombreux essais, la méthode utilisée consistait à faire passer sur le filament de carbone vers 2 500° K un courant d'argon débarrassé d'oxygène par passage sur calcium dans un four, et contenant de l'ordre de 1 p. 100 de  $C_2Cl_4$ . Ces filaments ont une structure graphitique avec une orientation préférentielle des plans de graphite parallèlement à leur axe, comme le montre leur spectre de rayons X (Planche I, fig. 2). Cette orientation fait apparaître des tensions internes lors du refroidissement, par suite de la grande anisotropie de dilatation du graphite. Il en résulte à l'intérieur du filament des fentes parallèles à la surface externe et aisément visibles

---

(1) Nous remercions la Compagnie des Lampes Mazda et les Etablissements Planchon, de nous avoir gracieusement fourni ces filaments.



au microscope sur une coupe transversale. En tenant compte approximativement du volume de ces fentes et de la densité du support initial, il semble que le graphite déposé ait une densité approchant de 2,2. Les filaments ainsi préparés ont un coefficient de résistivité négatif à basse température, et positif au delà d'environ 1500° K. Cette observation est en accord avec les résultats de Nishijama (39), qui montrent par ailleurs qu'on ne peut obtenir un coefficient de résistivité positif à la température ordinaire que par chauffage au-dessus de 3000° C. Enfin, leur pouvoir émissif dans le rouge (utilisé en pyrométrie optique) s'abaisse à 0,6, alors qu'il est supérieur à 0,8 pour le carbone sous d'autres formes.

Les matières premières et les méthodes utilisées dans la préparation des filaments de carbone permettent de penser qu'ils sont d'une grande pureté. Les différences avec les résultats d'autres auteurs concernant des phénomènes aussi sensibles aux impuretés que l'émission thermoélectronique ou la vitesse de combustion sont plutôt attribuables à des différences de structure cristalline.

**Expression des résultats.** — La grandeur la plus commode et la plus significative pour caractériser la vitesse de la réaction est le rapport  $F$  du nombre de molécules d'oxygène qui réagissent au nombre de molécules d'oxygène qui frappent la surface du filament de carbone ;  $F$  est donc le rendement en chocs efficaces :

$$F = \frac{\text{quantité d'oxygène ayant réagi}}{\text{quantité d'oxygène ayant frappé la surface}}.$$

La quantité d'oxygène ayant réagi est exprimée en moles par minute et, sauf indication contraire, par centimètre carré d'aire *géométrique* du filament, c'est-à-dire d'aire calculée directement à partir du diamètre (mesuré au microscope) et de la longueur du filament. Elle est déduite de la pression de  $\text{CO}_2$  (produit directement ou provenant de l'oxydation du  $\text{CO}$ ) qui s'établit dans l'appareil après réchauffages respectifs des pièges  $\text{P4}$  et  $\text{P5}$ .

La quantité d'oxygène ayant frappé la surface est calculable à partir de la pression d'oxygène mesurée dans l'ampoule pendant l'expérience, par la formule de Hertz-Knudsen :

$$n = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{P \text{ mm Hg}}{\sqrt{MT}} \text{ molécules sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Pour une température de 30° à 40° C, atteinte par la paroi de l'ampoule dans la plupart des expériences, cette formule se réduit pour l'oxygène à :

$$Z = 3,5 \cdot 10^{-2} P \text{ mm Hg}.$$

$Z$  étant la quantité de molécules d'oxygène frappant la surface, exprimée en moles par centimètre carré et par minute.

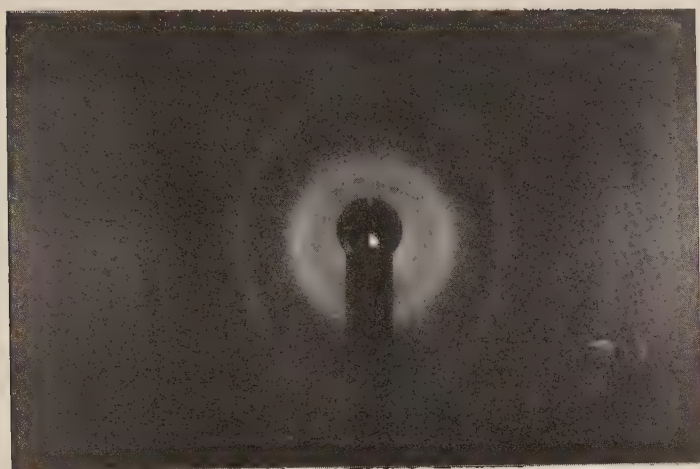


Fig. 2 (*En haut*). — Diagramme de rayons X d'un filament non graphité.  
(*En bas*). — Diagramme de rayons X d'un filament graphité.



Il résulte de la définition de  $F$  que ce nombre est indépendant du débit gazeux à travers l'ampoule à réaction, dans la mesure où le débit est assez grand et  $F$  assez petit (ce qui est le cas dans nos expériences), pour que la pression mesurée dans l'ampoule soit effectivement une pression d'oxygène et non pas celle d'un mélange d'oxygène et d'une fraction non négligeable de produits de réaction.

**Reproductibilité des résultats.** — Les résultats obtenus avec différents filaments non graphitisés provenant d'une même fabrication sont généralement reproductibles à mieux que 10 p. 100 ; entre des lots de fabrication différente, le rapport des vitesses de combustion peut être beaucoup plus grand et atteindre 30 p. 100. Ces différences ne sont cependant que peu gênantes, car la réactivité d'un même filament reste constante avec une précision suffisante, environ 5 p. 100, et la méthode utilisée permet de faire cinquante à cent expériences avec le même filament, avant que son diamètre n'ait changé appréciablement.

La reproductibilité des résultats obtenus avec divers filaments graphitisés est du même ordre que celle observée entre filaments non graphitisés, mais elle est beaucoup moins bonne d'une expérience à l'autre pour un même filament. Ceci est dû très probablement aux crevasses internes qui se forment dans ces filaments, par suite de leur contraction anisotrope lors de leur refroidissement après préparation à haute température. C'est la raison pour laquelle les expériences avec les filaments métallisés ont été faites en nombre limité, et sauf indication contraire, les résultats mentionnés ultérieurement se rapporteront donc aux filaments non graphitisés.

## DEUXIÈME PARTIE

### Résultats expérimentaux.

#### Allure générale de la réaction.

**Nature des produits de la réaction.** — Dans tout le domaine de températures et de pressions étudié, le produit primaire de la réaction est seulement de l'oxyde de carbone.

Il est cependant arrivé, lors du montage d'un certain filament, que la quantité de  $\text{CO}_2$  produite était de 30 à 40 p. 100 de celle de  $\text{CO}$ . Ce filament fut démonté soigneusement de ses supports de graphite qui furent nettoyés à l'acide chlorhydrique pur concentré bouillant. Après remontage du même filament sur les supports nettoyés, la quantité anormale de  $\text{CO}_2$  disparut. Celui-ci provenait donc d'une

oxydation catalytique hétérogène sur les supports qui avaient été souillés accidentellement.

**Variation avec la pression.** — Les pressions utilisées vont de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. La réaction est en première approximation d'ordre 1. Nous verrons cependant qu'en fait la réaction présente des déviations par rapport à l'ordre 1, écarts qui ont été étudiés en détail, et qui sont de la plus haute importance dans la détermination du mécanisme de la réaction.

**Variation avec la température.** — La vitesse de combustion du carbone présente un comportement tout à fait original, et même excep-

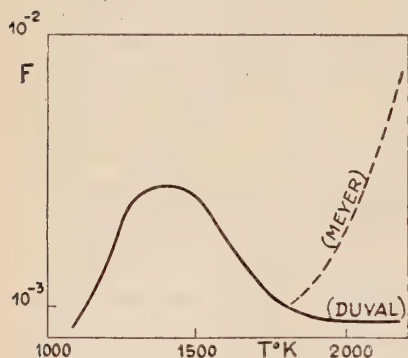


Fig. 3. — Allure générale de la vitesse de réaction (fraction de chocs efficaces) en fonction de la température.

tionnel, vis-à-vis de la température, comme le montre schématiquement la figure 3, donnant le rendement de chocs sous une pression de  $7 \cdot 10^{-4}$  mm Hg. Le domaine de température étudié s'étend de 1 100° à 2 200° K. La vitesse de réaction augmente jusque vers 1 300°-1 400° K, où elle atteint un maximum, comme l'a observé L. Meyer. Elle décroît ensuite, et à partir de 1 900° K environ devient constante, indépendante de la température, et exactement du premier ordre. Ceci est en

opposition complète avec les résultats de L. Meyer, qui avait observé au-dessus de 1 900° K une augmentation très rapide de la vitesse de réaction qui devenait d'autre part d'ordre zéro. Nous avons montré expérimentalement que ce « second type de réaction » de Meyer était dû à un phénomène parasite modifiant profondément les conditions de la combustion, et consistant en une décharge électrique dans le gaz raréfié contenu dans l'ampoule à réaction. Les résultats obtenus dans ces conditions sont décrits et discutés ci-après.

Enfin, dans les domaines de pression de températures étudiés, le produit de la réaction est de l'oxyde de carbone exclusivement, contrairement aux résultats de L. Meyer.

**La réaction de haute température en présence de la décharge.**

**Nature de la décharge.** — Dès nos premières expériences nous avons observé que le chauffage du filament au-dessus d'environ 2 000° K.



provoquait l'apparition dans l'ampoule à réaction d'une décharge électrique lumineuse bleue. Strickland-Constable (52) a signalé ce fait, et l'attribuait à l'oxygène. La décharge est en fait indépendante de la présence d'oxygène et elle est due à la vapeur de mercure excitée sous basse pression, comme le montre son examen spectroscopique. La décharge disparaît complètement dès que l'on refroidit dans la glace carbonique les pièges séparant l'ampoule à réaction des autres parties de l'appareil contenant de la vapeur de mercure. Cette décharge lumineuse est provoquée par l'excitation à des états métastables des atomes de mercure par les électrons émis par le filament (ce courant électronique est de l'ordre du milliampère à 2 000° K).

**Influence de la décharge.** — L'effet le plus marqué est une augmen-

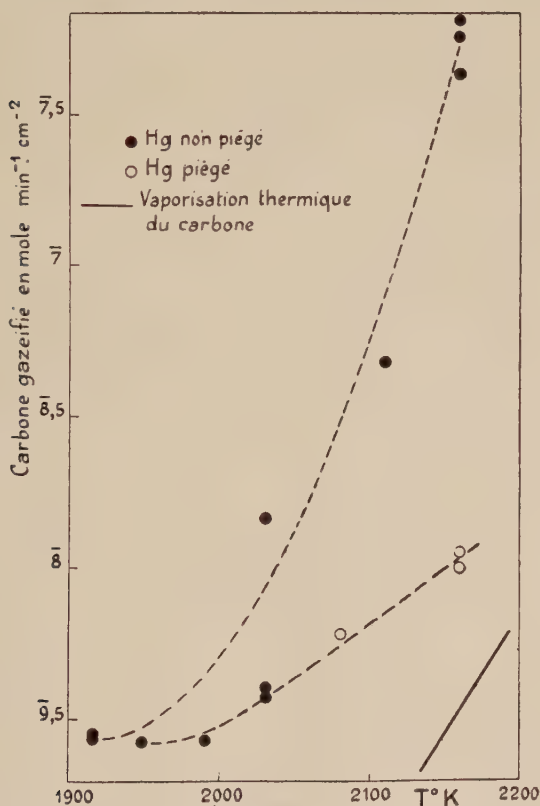


Fig. 4. — Vitesse de réaction en présence de la décharge.

tation très grande de la vitesse comme le montre la figure 4 donnant

la vitesse de gazéification du carbone en CO et CO<sub>2</sub>, sur une échelle logarithmique, en fonction de la température sous une pression de  $1.10^{-4}$  mm Hg. La même figure montre la vitesse de réaction observée avec piégeage de la vapeur à mercure à  $-80^{\circ}$  C. On voit que l'effet est considérable puisque la vitesse à  $2160^{\circ}$  K est presque cent fois plus lente qu'en présence de vapeur de mercure. Ces vitesses calculées en rendement de chocs correspondent à des valeurs respectives de F d'environ  $10^{-1}$  et  $1,7.10^{-3}$ .

L'augmentation rapide de la vitesse sous l'influence de la décharge s'accompagne de l'apparition de CO<sub>2</sub> dont la quantité atteint 20 à 50 p. 100 de la quantité de CO. Lorsque la vapeur de mercure est piégée, le produit de la réaction est pratiquement du CO seul, comme au-dessous de  $2000^{\circ}$  K. Il est difficile de comparer les résultats de Meyer et les nôtres, l'intensité de la décharge dépendant de facteurs difficiles à préciser.

Dans la zone de température où elle commence à apparaître, la décharge peut aussi ne pas s'amorcer, comme le montrent les trois expériences effectuées à  $2030^{\circ}$  en présence de vapeur de mercure. L'intensité et le seuil de température d'apparition de la décharge dépendent aussi de la pression de la vapeur de mercure dans l'ampoule. La décharge a lieu avec un chauffage du filament en courant continu ou alternatif; mais ses effets sont plus marqués avec un filament en forme d'U (utilisé dans les expériences de la figure 4), qu'avec un filament rectiligne. Cette différence est due aux changements dans les trajets et les intensités du courant électronique entre les deux extrémités du filament, dont la différence de potentiel est d'environ 100 V à  $2000^{\circ}$  K. Les deux formes de filaments envisagées déterminent des répartitions de champs électriques très différentes, et modifient les charges d'espace qui limitent en partie le courant électronique.

**Mécanisme des effets de la décharge.** — Ce qui précède montre que la réaction en présence de la décharge ne pourrait être étudiée en détail que dans un appareil spécialement conçu à cet effet, et dans lequel tous les facteurs dont l'importance a été reconnue seraient contrôlés.

C'est pourquoi nos résultats ne permettent pas de déterminer par quel mécanisme les atomes de mercure excités sensibilisent la réaction de l'oxygène sur le carbone. De plus, les mécanismes de la photosensibilisation de l'oxygène par le mercure, et de l'extinction de sa fluorescence par l'oxygène sont mal connus (cf. les traités de photochimie de Noyes et Leighton et de Rollefson et Burton). Différents processus ont cependant été imaginés conduisant à la formation d'oxygène atomique. Lorsque, aux plus grandes vitesses,  $F = 10^{-1}$ , il faudrait en conclure que 1/10 de l'oxygène environ se trouve dissocié

en atomes, en admettant que ceux-ci réagissent à chaque choc sur le carbone. Il est intéressant de rappeler que Dalton (6) a observé que l'oxygène excité par impact électronique à des niveaux de 7,9 et 10,6 eV est capable de réagir sur le carbone à froid. Ces niveaux seraient donc trop élevés pour être transmis à l'oxygène par les atomes de mercure excités à 4,64 et 5,43 eV.

La décharge provoque aussi une légère pulvérisation cathodique du filament qui se manifeste par un dépôt visible sur la paroi de l'ampoule. Il est possible que les atomes ou les ions de carbone ainsi vaporisés présentent une réactivité très grande vis-à-vis de l'oxygène.

La figure 4 montre un certain accroissement de la vitesse au delà de 2000° K même lorsque la vapeur de mercure est condensée dans la glace carbonique. Nous ne pensons cependant pas que l'on doive en conclure à une augmentation de la vitesse de la réaction normale observée aux températures inférieures. La cause de cette augmentation peut être des traces de vapeur de mercure résiduelles. L'augmentation de vitesse peut être aussi due à la vaporisation thermique du carbone qui devient à ces températures comparable à la vitesse de réaction avec l'oxygène, comme le montre la figure où l'on a tracé la vitesse de vaporisation du carbone mesurée par Marshall et Norton (34) et par Farber et Darnell (15). La différence de vitesse est aisément explicable par des facteurs de rugosité des surfaces différents (qui n'ont pas été déterminés par les auteurs précédents). Sous la pression d'oxygène de  $10^{-4}$  mm Hg, le libre parcours moyen est assez grand pour que le pourcentage d'atomes de carbone qui subissent des collisions en phase gazeuse soit faible, mais il est probable qu'un atome C ou une molécule  $C_2$  isolés condensés à la paroi restent extrêmement réactifs vis-à-vis de l'oxygène.

Nous n'avons pas étudié l'ordre de la réaction dans ces conditions, l'ordre zéro étant assez bien vérifié dans les expériences de Meyer. On pourrait expliquer cet ordre en admettant que la surface est totalement ou presque recouverte d'un complexe de surface assez stable pour que le recouvrement soit indépendant de la pression d'oxygène, donc d'ordre zéro, et ce complexe serait vaporisé sous l'influence du bombardement par les ions de mercure. Mais cette hypothèse doit être rejetée car nos expériences sur l'émission thermoélectronique du carbone en présence d'oxygène montrent que ce recouvrement de la surface n'a pas lieu (12). L'explication de l'ordre zéro doit plutôt être recherchée dans un changement du régime de la décharge avec la pression. Strickland-Constable a en effet observé que l'intensité de la décharge lumineuse diminue quand la pression augmente et s'éteint même apparemment aux plus hautes pressions utilisées par lui. Ce phénomène antagoniste a évidemment pour effet de faire tendre l'ordre apparent de la réaction vers zéro.

Lors de la publication de ces premiers résultats au colloque de

Nancy sur la combustion du carbone, nous avons fait remarquer qu'il était probable que les réactions étudiées par Meyer dans les mêmes conditions avec le gaz carbonique (36) et l'eau (37) avaient été perturbées de la même manière. En effet ces deux réactions n'avaient lieu d'après lui qu'au-dessus de  $2000^{\circ}\text{K}$  avec un coefficient thermique de 90 kcal (L. Meyer, puis Martin et Meyer, avaient successivement trouvé 90 puis 70 kcal pour ce coefficient dans la réaction  $\text{C} + \text{O}_2$ ). Cette opinion a été confirmée ultérieurement par les résultats obtenus au laboratoire du Professeur Letort par F. Boulanger (4), au cours d'une nouvelle étude de ces deux réactions.

### Variation de la vitesse en fonction de la pression d'oxygène.

L'allure générale de la réaction en fonction de la température donnée par la figure 3 correspond à des vitesses mesurées à l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque la vitesse est constante en fonction du temps, et sous une pression constante d'environ  $7 \cdot 10^{-4}$  mm Hg.

La courbe obtenue serait valable pour toutes les pressions si la réaction était rigoureusement d'ordre 1 dans tout le domaine de pressions et de température, c'est-à-dire si  $F$  était indépendant de la pression. Mais la vitesse de réaction dépend de la pression d'une manière complexe. Entre  $1300^{\circ}$  et  $1900^{\circ}\text{K}$ , en effet, la valeur de  $F$ , pour une température donnée, dépend, pour une première expérience, de la pression à laquelle a été effectuée l'expérience précédente. C'est en cela que consiste l'hystérèse par rapport à la pression; elle traduit un effet de mémoire de la surface du carbone. Si l'on continue la série d'expériences à pression et température constantes,  $F$  atteint après combustion d'une certaine quantité de carbone, une valeur stationnaire déterminée, caractéristique de cette pression et de cette température.

Nous donnerons d'abord les résultats obtenus sur la vitesse de réaction à l'état stationnaire en fonction de la pression; nous étudierons plus loin de façon détaillée les phénomènes d'hystérèse.

**Vitesse de réaction à l'état stationnaire en fonction de la pression d'oxygène.** — La vitesse de réaction en fonction de la pression d'oxygène a été étudiée, entre  $1 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

Les résultats obtenus avec les filaments non graphitisés sont consignés dans le tableau I, qui contient toutes les données de chaque expérience. On remarque que, d'après le numéro d'ordre des expériences, certaines manquent qui correspondent au passage d'une pression à une autre. La raison en est l'effet d'hystérèse par rapport à la pression, par suite duquel la vitesse de réaction dans ces expériences n'avait pas encore atteint un état stationnaire. Ces mêmes

TABLEAU I

Expérience n°	Filament	T °K	Durée minute	P <sub>O<sub>2</sub></sub> mm Hg 10 <sup>5</sup>	CO formé mole 10 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	F. 10 <sup>4</sup>
B 251	8	2 100	6	26	8,56	4,7
B 252	—	—	6	46	17,2	5,35
B 253	—	—	6	44	15,6	5,05
B 254	—	—	6	44	15,6	5,05
B 255	—	—	6	73	24,5	4,8
B 256	—	—	4	116	42,7	5,25
B 257	—	—	4	151	58	5,47
B 258	—	—	4	146	56,4	5,5
B 259	—	—	4	177	66,4	5,35
B 236	8	2 000	4	24	5,7	3,4
B 237	—	—	4	38	11,2	4,2
B 238	—	—	6	40	11,2	4
B 239	—	—	4	62	19,5	4,5
B 240	—	—	4	61	19,2	4,5
B 241	—	—	4	80	26,8	4,8
B 242	—	—	4	80	26,8	4,8
B 243	—	—	4	103	35,5	4,9
B 244	—	—	4	102	34	4,75
B 245	—	—	4	142	48	4,83
B 246	—	—	4	139	49	5
B 247	—	—	4	184	64,5	5
B 211	8	1 900	7	22	4,4	2,9
B 212	—	—	4	37	8,15	3,14
B 213	—	—	4	37	8,5	3,27
B 214	—	—	4	37	8,5	3,27
B 215	—	—	5	56	14,2	3,62
B 216	—	—	5	54	16,4	4,35
B 217	—	—	5	53	16,5	4,4
B 219	—	—	5	79	26,6	4,82
B 220	—	—	5	78	26	4,76
B 221	—	—	5	109	39	5,1
B 222	—	—	5	110	41	5,32
B 223	—	—	5	110	41	5,32
B 224	—	—	4	145	57,5	5,7
B 225	—	—	4	143	57	5,7
B 226	—	—	4	195	84,5	6,15
B 188	8	1 800	6	23	4,76	2,95
B 189	—	—	6	23,5	4,88	2,98
B 192	—	—	5	34	8,5	3,6
B 193	—	—	2	33	8,45	3,65
B 197	—	—	5	52	18,6	5,1
B 198	—	—	5	51	18,5	5,15
B 200	—	—	4	94	43,8	6,65
B 201	—	—	4	98	44,8	6,55
B 204	—	—	4	117	59,6	7,3
B 205	—	—	4	116	59	7,3
B 207	—	—	2	147	85	8,25



TABLEAU I (suite)

Expérience n°	Filament	T °K	Durée minute	P <sub>O<sub>2</sub></sub> mm Hg 10 <sup>5</sup>	CO formé mole 10 <sup>9</sup> min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	F. 10 <sup>4</sup>
B 396	10	1 600	10	27,4	18,3	9,5
B 397	—	—	10	26,4	17,5	9,46
B 401	—	—	4	68,5	89	18,5
B 402	—	—	4	67,5	90	19
B 406	11	—	6	60	69,3	16,5
B 407	—	—	6	59	68	16,5
B 410	—	—	2	136	238	25
B 411	—	—	2	135	234	24,8
B 412	—	—	1	196	404	29,5
B 414	—	—	0,75	272	595	31
B 334	9	1 500	6	30,6	12,7	11,8
B 336	—	—	2	80	150	27
B 337	—	—	2	79,5	149	27
B 339	—	—	1,25	137	364	38
B 340	—	—	1,25	137	364	38
B 342	—	—	0,5	220	650	42,5
B 343	—	—	0,5	220	650	42,5
B 346	9	1 450	8	34	49,2	20,6
B 347	—	—	6	34,5	49,6	20,5
B 349	—	—	1,5	91	234	36,7
B 351	—	—	1	136	390	41
B 352	—	—	0,5	186	568	43,7
B 353	—	—	0,5	237	728	43,9
B 357	—	1 400	6	29	47,2	23
B 358	—	—	6	28,6	46	23
B 360	—	—	2	73	194	38
B 361	—	—	2	130	390	43
B 362	—	—	0,5	200	660	47
B 363	—	—	0,5	215	708	47
B 364	—	—	0,5	245	812	47,3
B 372	9	1 300	18	12,5	5,6	6
B 373	—	—	17	11,7	5,16	6,3
B 376	—	—	6	29,2	59,6	29,2
B 377	—	—	4	28	57,4	29,2
B 382	—	—	1,5	92	275	42,7
B 383	—	—	0,5	98	294	43
B 386	—	—	1	138	440	45,7
B 387	—	—	1	131	416	45,3
B 390	—	—	1,25	198	655	47,2
B 392	—	—	0,5	216	712	47
B 393	—	—	0,5	258	855	47,3

TABLEAU I (suite)

Expérience n°	Filament	T °K	Durée minute	P <sub>O<sub>2</sub></sub> mm Hg 10 <sup>3</sup>	CO formé mole 10 <sup>9</sup> min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	F. 10 <sup>4</sup>
B 416	11	1 200	10	22,6	35	22,4
B 417	—	—	10	21,6	33,5	22,2
B 418	—	—	4	46	90	28
B 419	—	—	4	45,5	89	28
B 420	—	—	2	74	150	29
B 421	—	—	2	126	264	30
B 422	—	—	1	180	376	30
B 423	—	—	0,75	232	486	30
B 566	14	1 109	14	65,5	26,4	5,76
B 567	—	—	14	64,5	24,9	5,52
B 569	—	—	14	72	26	5,2
B 571	—	—	10	128	36	4
B 572	—	—	10	125	37	4,2
B 573	—	—	8	171	44,8	3,76
B 575	—	—	8	168	44,8	3,8

résultats sont représentés sur la figure 5 qui donne pour un certain nombre de températures prises dans tout le domaine étudié la varia-

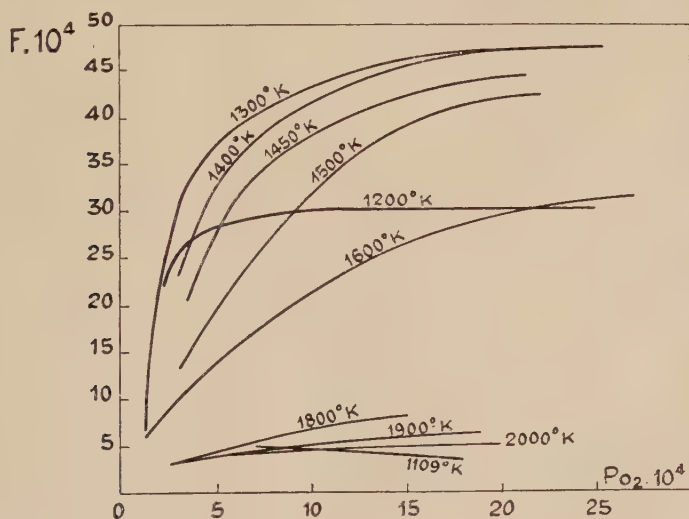


Fig. 5. — Fraction de chocs efficaces en fonction de la pression d'oxygène (Filaments non graphitisés).

tion de la fraction de chocs efficaces F à l'état stationnaire en fonction de la pression d'oxygène. Une réaction dont la vitesse est constamment

proportionnelle à la pression se traduit dans ce graphique par une droite parallèle à l'axe des pressions.

On voit que la réaction change d'allure progressivement dans un très large intervalle de température. A  $2000^{\circ}\text{K}$  la réaction est d'ordre 1, du moins exactement pour une pression supérieure à  $1 \cdot 10^{-3}$ , correspondant à une valeur de  $F$  constante et égale à  $5 \cdot 10^{-4}$ . Pour des températures inférieures, en particulier entre  $1300^{\circ}$  et  $1800^{\circ}\text{K}$ ,  $F$  présente des variations très importantes avec la pression. La valeur de  $F$  augmente en même temps que la pression, avec une pente aux faibles pressions d'autant plus grande que la température est plus basse, et qui diminue progressivement quand la pression augmente.  $F$  tend ainsi vers une valeur limite qui n'est atteinte dans nos expériences qu'en dessous de  $1450^{\circ}\text{K}$ , c'est-à-dire pour une température voisine du maximum de vitesse présenté par la réaction en fonction de la température. Au-dessous de  $1300^{\circ}\text{K}$ ,  $F$  atteint une valeur limite constante pour des pressions d'autant plus faibles que la température est plus basse. La réaction est donc à nouveau d'ordre 1 comme à  $2000^{\circ}\text{K}$ .

**Effets de contamination de la surface.** — Au-dessous de  $1200^{\circ}\text{K}$ , on observe fréquemment une diminution sensible de  $F$  lorsque la pression augmente. Il ne semble pas cependant que l'on puisse en conclure que l'ordre de la réaction devient effectivement plus petit que un ; cette tendance vers l'ordre zéro ne se manifeste en effet, d'après les travaux d'autres auteurs, qu'à des températures bien inférieures. De nombreuses expériences de contrôle ont conduit à attribuer cet effet à une contamination de la surface qui inhibe partiellement la réaction.

Les faits expérimentaux qui suggèrent l'existence de cette contamination sont les suivants : après un séjour de plusieurs heures (par exemple d'un soir au lendemain matin) du filament dans l'appareil évacué, la vitesse de combustion est initialement de 20 à 50 p. 100 plus faible que la vitesse normale, qui n'est atteinte qu'après deux ou trois expériences. D'autre part, si la quantité de carbone brûlé dans une expérience est très petite (expérience ayant duré par exemple de 10 à 30 sec), la vitesse est plus petite que la vitesse normale ; celle-ci n'est indépendante de la durée de la combustion que pour des temps de réaction de plusieurs minutes. Ces phénomènes n'apparaissent qu'au-dessous de  $1300^{\circ}\text{K}$  environ.

Des expériences de contrôle ont montré que ces effets n'étaient pas dus à une adsorption des premières petites quantités de  $\text{CO}$  formées ; cette adsorption pourrait avoir lieu en particulier sur les supports du filament, pouvant atteindre, lorsque celui-ci est chauffé à plus de  $1300^{\circ}\text{K}$ , une température telle que l'adsorption soit négligeable. Les mêmes phénomènes ont en outre été retrouvés et étudiés plus en détail par F. Boulangier (4), au cours de l'étude des réactions des filaments de carbone avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans un autre appareil. L'obser-

vation la plus importante quant à la recherche de la nature de ces effets, est qu'ils sont très fortement ou presque totalement éliminés par remplacement de la graisse Apiezon L du rodage-support du filament par un joint de mercure, et par refroidissement à l'air liquide des pièges adjacents à l'ampoule à réaction. Ce résultat suggère évidemment la présence d'un gaz susceptible de se fixer à la surface du carbone entre les expériences et d'inhiber ensuite sa combustion. Il serait intéressant, mais difficile, de déterminer la nature de l'impureté contaminante, car sa quantité mise en jeu est infime, et peut correspondre à une pression de vapeur de  $10^{-10}$  mm Hg ou même beaucoup moins. On est tenté d'attribuer le rôle de contaminant à l'hydrogène, provenant soit de la vapeur de la graisse Apiezon, soit de l'eau dont la présence est constante dans les appareils évacués sous très haut vide ; on a en effet maintes fois observé que l'hydrogène était retenu de façon très tenace par le carbone chauffé à haute température. Nous n'avons cependant pas cherché à vérifier cette hypothèse.

**Filaments graphitisés.** — Les résultats obtenus avec les filaments

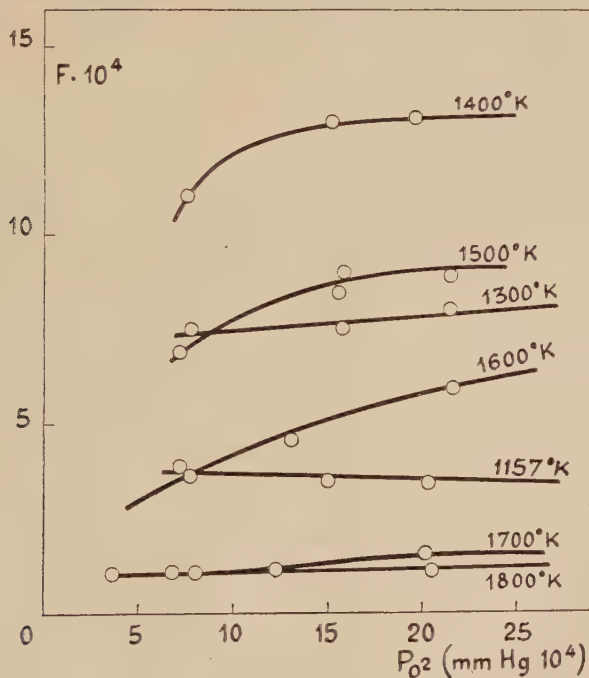


Fig. 6. — Fraction de chocs efficaces en fonction de la pression d'oxygène (Filaments graphitisés).

graphitisés sont portés dans la figure 6 qui donne la variation de  $F$  en fonction de la pression pour différentes températures.

L'hétérogénéité de structure de ces filaments ne permet pas une reproductibilité des résultats aussi grande que celle observée avec les filaments non graphitisés. De même la réactivité varie notablement d'un filament à l'autre.

Néanmoins il apparaît clairement que les variations de  $F$  avec la pression suivent la même allure que pour les autres filaments, les vitesses de réaction restant cependant plus faibles :  $F$  est constant à haute température, avec une valeur petite égale à  $1 \cdot 10^{-4}$ , ainsi qu'aux températures inférieures au maximum de vitesse. Pour des températures intermédiaires,  $F$  augmente avec la pression, comme pour les filaments non graphitisés.

### Variation de la vitesse en fonction de la température.

La variation inhabituelle avec la température de la vitesse de combustion du carbone a été découverte par Sihvonen et par Meyer. Nos expériences ont confirmé et précisé ce comportement. La vitesse augmente régulièrement, puis de moins en moins vite à partir de  $1\ 200^\circ\text{K}$  et passe par un maximum entre  $1\ 350^\circ$  et  $1\ 400^\circ\text{K}$ ; elle diminue ensuite pour devenir constante et indépendante de la température à partir d'environ  $1\ 900^\circ\text{K}$  <sup>(1)</sup>.

Mais cette allure de la réaction n'est observée qu'en ce qui concerne les vitesses à l'état stationnaire. En effet, la vitesse de réaction mesurée dans une expérience dépend essentiellement de la température à laquelle a été effectuée la réaction précédente. C'est en cela que consiste l'hystérèse par rapport à la température, qui traduit, comme par rapport à la pression d'oxygène, un effet de mémoire de la surface du carbone. L'effet est particulièrement observable dans le même domaine de température que l'hystérèse par rapport à la pression, c'est-à-dire entre  $1\ 200^\circ$  et  $1\ 900^\circ\text{K}$ . Le phénomène est plus facile à étudier que l'hystérèse par rapport à la pression, et fournit des renseignements plus utiles, qui ont fait l'objet d'un plus grand nombre d'expériences. Nous exposerons brièvement les résultats sur la vitesse de réaction à l'état stationnaire, et plus loin l'étude détaillée de l'hystérèse par rapport à la température.

**Vitesse à l'état stationnaire en fonction de la température.** — Les vitesses à l'état stationnaire, *i.e.* obtenues au bout d'un temps suffisamment long de combustion dans les mêmes conditions jusqu'à ce

---

(1) Rappelons qu'à partir de cette température, L. Meyer avait trouvé une augmentation rapide de la vitesse, que nous avons montrée être due aux atomes de mercure excités par les électrons émis par le filament et qui correspond par conséquent à un mécanisme complètement différent de celui que l'on peut attendre dans des conditions habituelles.



que la vitesse soit constante, sont en bon accord avec celles observées par L. Meyer au-dessous de  $1900^{\circ}\text{K}$ .

La figure 7 donne les valeurs correspondantes de  $F$  pour différentes températures du domaine étudié, entre  $1000^{\circ}$  et  $2100^{\circ}\text{K}$ . Les cercles blancs correspondent aux valeurs limite de  $F$  en fonction de la pression ( $p \geq 2 \cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$ ) obtenues à partir de la figure 5. Les cercles noirs représentent les vitesses obtenues sous une pression d'environ  $7 \cdot 10^{-4}\text{ mm Hg}$ , avec des filaments faisant partie d'un nouveau lot, dont la réactivité était plus grande; l'allure générale de la variation

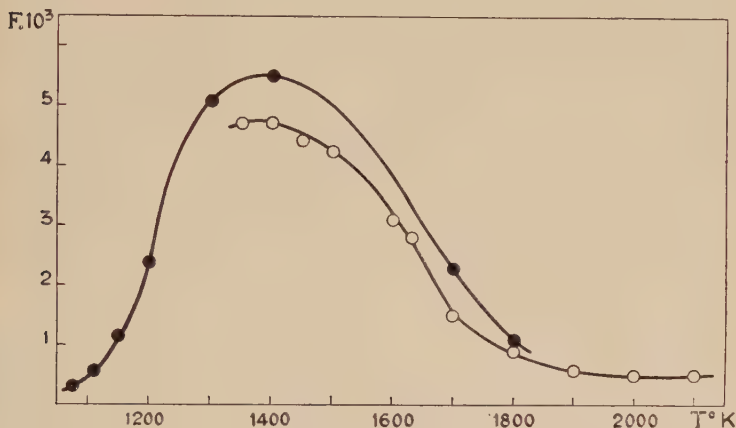


Fig. 7. — Fraction de chocs efficaces en fonction de la température (Filaments non graphitisés).

de vitesse reste la même. Les données de ces expériences figurent au tableau II.

La réaction n'a pas été étudiée au delà de  $2100^{\circ}\text{K}$  pour les raisons déjà exposées. La réaction dans ce domaine peut être fortement perturbée par des traces de vapeur de mercure insidieusement présentes, et de plus la vitesse de vaporisation thermique du carbone devient comparable à la vitesse de réaction. Au-dessous de  $1000^{\circ}\text{K}$  d'autre part, la vitesse de réaction devient trop faible pour être mesurée avec quelque précision.

La figure 7 montre que la vitesse de réaction passe par un maximum situé vers  $1350$ - $1400^{\circ}\text{K}$ , correspondant à une valeur de  $F$  voisine de  $5 \cdot 10^{-3}$ . La vitesse limite obtenue à haute température, au-dessus de  $1900^{\circ}\text{K}$ , est la même qu'à  $1100^{\circ}\text{K}$ , et correspond à  $F = 5 \cdot 10^{-4}$ . La vitesse ne varie donc que d'un facteur de 10 dans tout le domaine de température étudié.

La vitesse de réaction croît exponentiellement jusqu'à 1200° K, avec un coefficient thermique de l'équation d'Arrhénius d'environ 40 kcal/mole. Cette donnée doit cependant être considérée comme très approximative. Le coefficient thermique de diminution de la vitesse, dans la portion quasiment rectiligne de la courbe en coordonnées  $\log F$  vs  $1/T$  (vers 1700°-1800° K) est d'environ — 40 kcal/mole.

TABLEAU II

Expérience n°	T °K	Durée minute	P <sub>O<sub>2</sub></sub> mm Hg 10 <sup>5</sup>	CO formé mole 10 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	F. 10 <sup>4</sup>
582	1 077	20	71,5	16,1	3,2
584	—	10	69,5	17,3	3,55
585	—	10	69	14	2,9
587	—	20	72,5	17,3	3,4
588	—	20	71,5	16,9	3,38
589	—	20	70	16	3,26
566	1 109	14	65,5	26,4	5,76
567	—	14	64,5	24,9	5,52
569	—	14	72	26	5,2
557	1 146	6	71	60	12,1
558	—	6	70,5	59,3	12
560	—	6,5	78	60,5	11,1
564	—	6	68	55	11,6
605	1 200	6,08	73	120	23,4
606	—	6	72	124	24,6
607	—	3	72	111,6	22,2
608	—	3	71	119	24
610	—	3	70	117	23,9
612	—	3	70	112,6	23
613	1 300	4	74	270	52
615	—	2	72	250	50
616	—	3	71	253	51
618	—	3	70	248	51,3
619	1 400	2	69	270	56
620	—	2	74,5	284	54,6
621	—	2	74	284	55

**Filaments graphitisés.** — La figure 8 donne la variation de la vitesse en fonction de la température (à des pressions de 6 à 7.10<sup>-4</sup> mm Hg) pour trois de ces filaments de réactivités très différentes. Leur vitesse de réaction est cinq à dix fois plus faible que celle des filaments non graphitisés. L'allure générale de la variation de la vitesse reste

cependant la même, et les coefficients thermiques de croissance et de décroissance de part et d'autre du maximum sont comparables aux précédents.

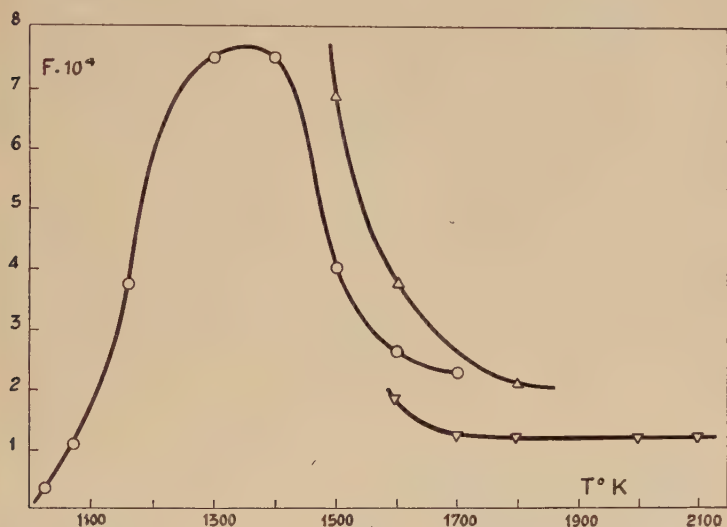


Fig. 8. — Fraction de chocs efficaces en fonction de la température (Filaments graphitisés).

### EFFETS D'HYSTÉRÈSE

**Hystérèse par rapport à la pression.** — Il a été précisé plus haut que les courbes de rendement de chocs à l'état stationnaire en fonction de la pression d'oxygène correspondaient à la vitesse constante obtenue au bout d'un certain temps de combustion.

En fait, lorsque, à température constante, on passe d'une pression à une autre, on n'obtient pas immédiatement un point d'une courbe isotherme de la figure 5, mais on ne parvient progressivement à une nouvelle valeur stable qu'en passant par des valeurs intermédiaires comprises entre la valeur stable initiale et la valeur stable finale. C'est en ce phénomène que consiste ce que nous appelons l'hystérèse par rapport à la pression.

C'est la raison pour laquelle plusieurs expériences intermédiaires sont généralement nécessaires avant d'obtenir un point d'une courbe  $F$  vs  $P_{O_2}$ . Chaque point dans le domaine de l'hystérèse est donc obtenu de la façon suivante : partant d'un filament de surface peu réactive (filament neuf, ou ayant auparavant réagi dans

l'oxygène à très basse pression et à température élevée), on effectuait des expériences à température constante et sous des pressions croissantes par bonds successifs. En maintenant d'abord la pression constante, on obtient au bout de quelques expériences une valeur constante de  $F$  caractéristique de la pression et de la température utilisées. Cette valeur représente un point de la courbe  $F$  vs  $P_{O_2}$  à cette température. Si l'on passe ensuite à une pression supérieure,  $F$  augmente, mais n'atteint de nouveau une nouvelle valeur stable qu'après plusieurs expériences. On obtient ainsi un nouveau point de la courbe  $F$  vs  $P_{O_2}$ , et ainsi de suite.

Le tableau III et la figure 9 montrent comment on atteint successivement deux valeurs constantes de  $F$  pour deux pressions différentes, à 1 600° K. Les quantités portées en abscisses sur la figure représentent la somme de carbone ayant réagi depuis l'expérience initiale, en moles par centimètre carré d'aire géométrique du filament. Les chiffres en regard des points sont les numéros des expériences. La

TABLEAU III

Expérience n°	Durée minute	$P_{O_2}$ mm Hg 10	$Q$ mole $10^8$ cm $^{-2}$	$Q$ total mole $10^8$ cm $^{-2}$	$F \cdot 10^4$
141	3	34	2,5	2,5	3,8
142	3	34	3	5,5	4,2
143	3	34	5	10,5	7
144	3	34	6,4	16,9	8,7
145	2	33,5	4,4	21,3	9,4
146	2	32,5	4,5	25,8	9,85
147	2	33	4,8	30,6	10,4
148	2	33,5	4,75	35,35	10,2
149	2	33	4,8	40,15	10,4
150	2	33	4,8	45	10,4
151	2	57	11,8	56,8	14,8
152	2	56	12,9	69,7	16,5
153	2	54	13,8	83,5	18,2
154	2	53	13,5	97	18,3
155	2	54	13,6	110,6	18

première expérience (141) est faite sur un filament neuf, dégazé complètement sous vide, pendant une vingtaine d'heures, vers 1 950° K. Les expériences 141 à 150 sont effectuées sous  $33 \cdot 10^{-5}$  mm Hg.  $F$  augmente d'abord rapidement, puis plus lentement et se stabilise à  $10,4 \cdot 10^{-4}$ . Les expériences suivantes 151 à 155 sont ensuite effectuées sous  $54 \cdot 10^{-5}$  mm Hg.  $F$  augmente de nouveau progressivement et atteint une nouvelle limite égale à environ  $18 \cdot 10^{-4}$ . Le tableau IV et la figure 10 montrent le même phénomène à 1 550° K sur un plus grand intervalle de pressions.

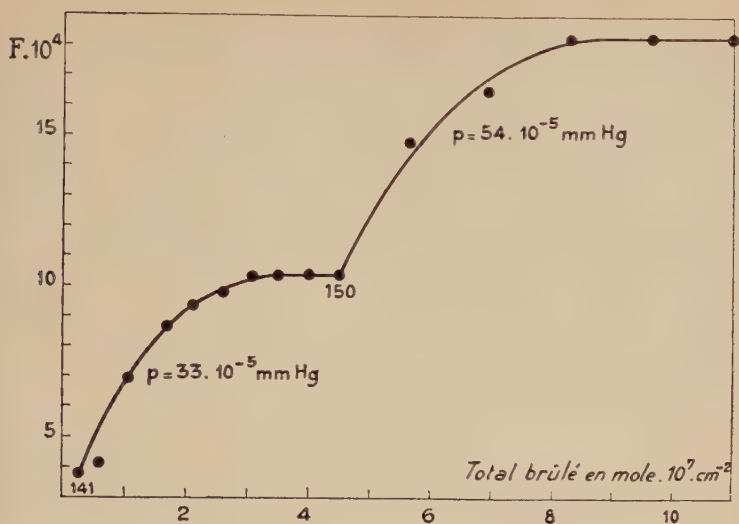


Fig. 9 (ci-dessus).

Hystérèse par rapport à la pression à 1600° K.

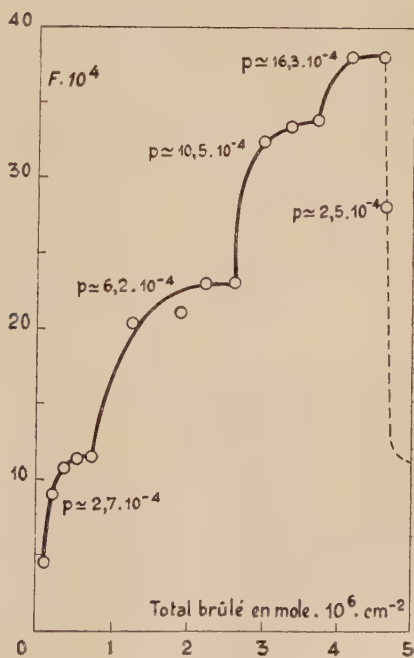


Fig. 10 (ci-contre).

Hystérèse par rapport à la pression à 1550° K.



Le phénomène d'hystérèse multiplie évidemment le nombre d'expériences nécessaires pour tracer un réseau de courbes  $F$  vs  $P_{O_2}$  (fig. 5). Ce nombre dépend essentiellement de la durée de chaque expérience, de la pression, et de la valeur de  $F$  dans la région étudiée, c'est-à-dire de la quantité de carbone gazéifié avant d'atteindre le palier. Cette quantité est généralement égale à environ  $3 \cdot 10^{-7}$  mole par centimètre carré d'aire géométrique. Il est donc nécessaire pour observer l'hystérèse par rapport à la pression que chaque combustion intermédiaire représente une quantité de carbone ne dépassant pas quelque  $10^{-3}$  mole  $cm^{-2}$ . C'est donc grâce à la sensibilité de la méthode analytique utilisée que le phénomène a pu être mis en évidence.

L'hystérèse a lieu dans tout le domaine où  $F$  varie avec la pression. Elle n'est donc plus observable aux basses températures, ni aux

TABLEAU IV

Expérience n°	Durée minute	$P_{O_2}$ mm Hg $10^5$	$Q$ mole $10^3 cm^{-2}$	$Q$ total mole $10^3 cm^{-2}$	$F \cdot 10^4$
313	8	30	7,6	7,6	4,55
314	8	27	13,5	21,1	9
315	8	27	16,5	37,6	10,8
316	8	26	16,6	54,2	11,4
317	8	28,5	18,4	72,6	11,5
318	6	62	53	125,6	20,4
319	6	66	57	183	21
320	4	62	40	223	23
321	4	62	40	263	23
322	1,5	106	36	299	32,4
323	1,5	105	38	337	33,3
325	1,5	105	37	374	33,7
326	1	163	43	417	38
327	1	163	43	460	38
328	0,5	25	2,05	462	29

températures supérieures à  $1900^\circ K$ , où  $F$  est indépendant de la pression. Elle est particulièrement facile à suivre entre  $1500^\circ$  et  $1700^\circ K$ , et à des pressions voisines de  $5 \cdot 10^{-4}$ , où  $F$  varie rapidement en fonction de la pression. A des températures légèrement inférieures, ou à des pressions élevées, la quantité brûlée pendant une expérience devient trop grande et tend à masquer le phénomène. D'autre part, à partir de  $1800^\circ K$ , les variations de  $F$  sont petites, et tombent dans la limite des erreurs expérimentales. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas fait d'étude systématique de l'hystérèse avec les filaments graphitisés. Les variations de  $F$  en fonction de la pression sont moins marquées pour ces filaments, et la reproductibilité des expériences est insuffisante.

L'allure de la courbe de la figure 9 montre que, si partant d'un filament caractérisé par une valeur stable de  $F$  (caractéristique d'une température et d'une pression données), on effectue une combustion à une pression différente, on obtiendra, au lieu de la valeur caractéristique de cette nouvelle pression, une valeur intermédiaire *d'autant plus voisine de la valeur précédente que la quantité de carbone brûlé dans l'expérience aura été plus faible*.

Cette règle est en effet aussi valable pour le passage à une pression inférieure, comme le montre l'expérience 328 (tableau IV et fig. 10). Le filament ayant réagi auparavant sous  $163 \cdot 10^{-5}$  mm Hg avec  $F = 38 \cdot 10^{-4}$ , on a ensuite effectué une combustion sous  $25 \cdot 10^{-5}$  mm Hg, pression pour laquelle la vitesse stationnaire correspond à  $F = 11,4 \cdot 10^{-4}$ . Le temps de réaction ayant été suffisamment court (30 sec) pour que la quantité brûlée soit très faible ( $2 \cdot 10^{-8}$  mole  $\text{cm}^{-2}$ ) on obtient un  $F = 29 \cdot 10^{-4}$  beaucoup plus grand que la valeur stable sous la pression utilisée.

Sans anticiper sur la discussion de l'hystérèse, on conçoit que la variation progressive de  $F$  au passage d'une pression à une autre n'est explicable que par une modification structurale de la surface qui détermine son activité. Il en résulte que l'ordre apparent mesuré à partir de la vitesse à l'état stationnaire en fonction de la pression d'oxygène n'a pas une signification aussi directe que pour d'autres réactions hétérogènes où l'on admet que la structure de la surface reste constante.

D'autre part, le fait que lors du passage d'une pression à une autre, la valeur de  $F$  reste la même dans la mesure où la combustion n'a pas eu le temps de modifier sensiblement la surface, *prouve que  $F$  est indépendant de la pression pour une surface constante ; autrement dit, l'acte chimique lui-même de l'oxygène sur le carbone est rigoureusement d'ordre un*.

Malgré les difficultés d'une étude précise de l'hystérèse par rapport à la pression, elle constitue un facteur important dont devra tenir compte toute théorie que l'on essaiera d'en donner.

**Hystérèse par rapport à la température.** — Les courbes de la figure 7 correspondent aux vitesses obtenues à l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque des expériences successives, effectuées à la même pression et à la même température, donnent finalement une vitesse constante. En effet, comme dans le cas de la variation de vitesse en fonction de la pression, la vitesse obtenue dans la combustion d'une quantité suffisamment faible de carbone dépend à un très haut degré des conditions de combustion immédiatement précédentes. Nous avons entrepris l'étude de cet effet (11), déjà observé qualitativement par Langmuir (29), et retrouvé (plus récemment) par Strickland-Constable (52). Mais la méthode statique, utilisée par les deux der-

niers auteurs, n'est pas adaptée à cette étude, car dans cette méthode la pression d'oxygène diminue constamment au cours de l'expérience, et les résultats sont compliqués par la variation de  $F$  avec la pression. Il est de plus indispensable, pour débrouiller les lois du phénomène, d'effectuer les expériences dans un ordre systématique; sinon on obtient une dispersion des résultats, dont la cause n'est pas évidente.

L'hystérèse par rapport à la température est un caractère original de la combustion du carbone, et son étude systématique fournit des renseignements fondamentaux pour la compréhension du mécanisme de la réaction.

L'hystérèse par rapport à la température (à pression constante) se traduit de la façon suivante : si un filament ayant atteint une réactivité stationnaire à une certaine température réagit à une température supérieure, la vitesse initiale obtenue sera plus grande que la vitesse stationnaire à cette température. Si, inversement, il réagit à une température inférieure, la vitesse initiale sera plus petite que la vitesse stationnaire à cette nouvelle température. Le phénomène n'est toutefois observable que si les deux températures considérées ne sont pas comprises toutes les deux soit au-dessous de  $1200^\circ \text{K}$ , soit au-dessus de  $1800^\circ \text{K}$ .

On obtient dans ces conditions la seconde valeur stable de  $F$  par des valeurs intermédiaires croissantes ou décroissantes, suivant que la nouvelle température sera respectivement inférieure ou supérieure à la température précédente. La vitesse constante est généralement atteinte après combustion d'une quantité de carbone très faible, environ  $3 \cdot 10^{-7}$  mole par centimètre carré d'aire géométrique, c'est-à-dire approximativement la même que celle mise en jeu dans les expériences d'hystérèse par rapport à la pression. Le tableau V résume un certain nombre d'expériences d'hystérèse par rapport à la température.  $T_1$  est la température des expériences antérieures où  $F$  avait atteint sa limite constante  $F_{iT_1}$ ;  $T_2$  est la température de l'expérience suivante considérée, à laquelle correspond la valeur stationnaire de  $F$ ,  $F_{iT_2}$ ; la durée de l'expérience est exprimée en secondes, et  $Q$  est la quantité de carbone ayant réagi, exprimée en  $10^{-8}$  mole par centimètre carré d'aire géométrique du filament;  $F_{iT_2}$  est la valeur initiale de  $F$  obtenue dans l'expérience.

Le but de ces expériences était de déterminer la valeur de  $F$  initiale correspondant à une quantité de carbone brûlé la plus petite possible, mais on se heurte malheureusement à de grandes difficultés. La variation initiale de  $F$  est en effet extrêmement rapide (exponentielle) en fonction du temps ou de la quantité brûlée, et la vitesse absolue de la réaction est trop grande pour permettre de suivre la variation de  $F$  avec une bonne précision. Le tableau V donne quelques expériences tentées avec des temps de réaction extrêmement courts de

4 et 5 sec ; on obtient bien dans ces conditions une valeur de  $F$  plus proche de la valeur initiale, mais cette valeur devient entachée d'une erreur très importante, car le temps de mise en équilibre de température du filament est lui-même de l'ordre de la seconde. De plus, quand le rapport des  $F$  correspondant aux deux températures n'est pas grand, on obtient pratiquement la valeur stable finale au bout de deux ou trois expériences, à cause de la rapidité initiale de la variation de  $F$ , qui atteint la zone des erreurs voisines de la valeur finale. Enfin pour les hystérèses à  $1200^\circ$  et  $1300^\circ$  K à partir d'une température plus élevée, la contamination de la surface perturbe les mesures.

TABLEAU V

Expérience n°	$T_1$	$T_2$	Durée sec	$Q$ mole $10^3$ cm $^{-2}$	$F_{IT_1}$ $10^4$	$F_{IT_2}$ $10^4$	$F_{IT_2}$ $10^4$
655	1 200	1 700	45	14,2	21	42	23
711	1 200	1 700	20	9,3	21	61	21,4
722	1 200	1 700	9	4	22	59	23
726	1 200	1 700	10	4,3	22	59	23
788	1 200	1 800	4	1,75	23	59	11
704	1 200	1 800	5	1,7	22	55	11
733	1 200	1 280	20	4,0	20	29,2	24,8
739	1 200	1 350	15	4,2	20	37	34,5
745	1 200	1 350	10	2,9	20	38,5	31
750	1 350	1 450	10	3,3	32,5	43,5	42
754	1 450	1 700	10	3,2	41	42	23
768	1 450	1 700	10	2,94	37	39	23
774	1 350	1 700	10	2,94	30	39,2	21,8
783	1 350	1 800	4	1,12	28	48	11
650	1 700	1 200	60	6	22	13	21
759	1 700	1 450	10	1,53	24	20,5	38
807	1 700	1 600	30	0,8	13,7	13,1	17,7

Il faut en effet à ces températures brûler une quantité suffisante de carbone pour rendre négligeable l'influence de la contamination, et d'autre part le tracé correct d'une courbe d'hystérèse a pour condition contradictoire d'en brûler la quantité la plus faible possible. Dans le cas de variations de  $F$  suffisamment importantes, on peut cependant tracer des courbes d'hystérèse dont la figure 11 donne un exemple particulièrement caractérisé, à cause du choix des températures. On voit comment en passant à  $1700^\circ$  K à partir d'une vitesse stationnaire à  $1200^\circ$  K,  $F$  prend initialement des valeurs beaucoup plus grandes

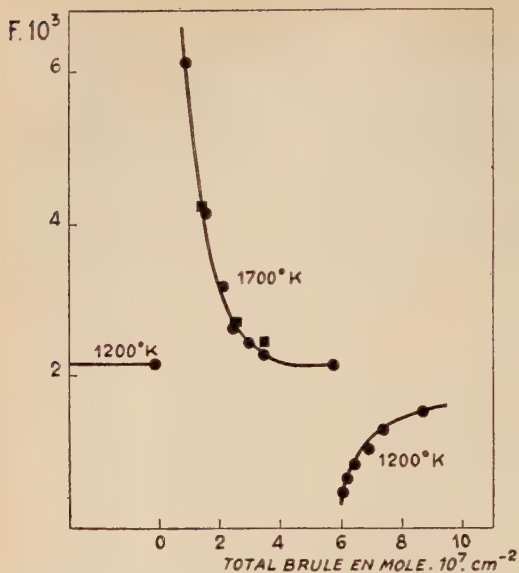


Fig. 11. — Hystérèse par rapport à la température.

( $p \simeq 7 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$ ).

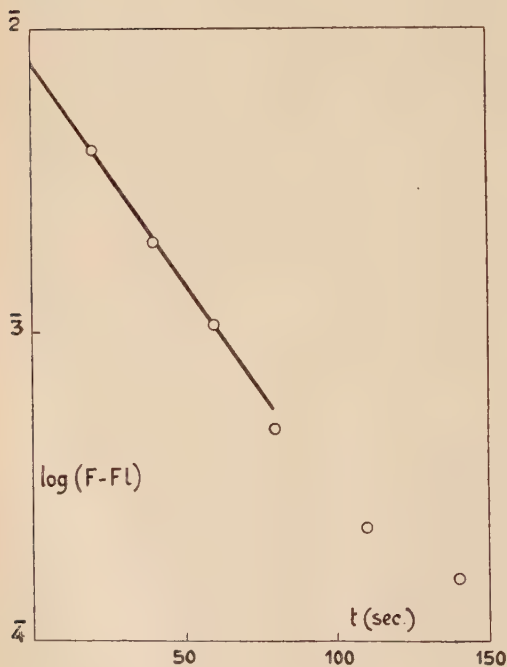


Fig. 12. — Hystérèse par rapport à la température



que la valeur stable à  $1700^{\circ}\text{K}$ . Le phénomène inverse se produit lors du retour de  $1700^{\circ}\text{K}$  à  $1200^{\circ}\text{K}$  <sup>(1)</sup>.

La discussion montrera ultérieurement l'intérêt qu'il y a à connaître (par extrapolation graphique) la valeur initiale que peut prendre  $F$  pour une quantité brûlée infiniment petite lors du passage d'une température à une autre. La variation initialement exponentielle de  $F$  permet cette extrapolation, en traçant la droite  $\log (F - F_1)$  vs  $t$ ,  $t$  étant le temps,  $F$  les différentes valeurs de  $F$  au cours des expériences successives, et  $F_1$  la valeur limite finale <sup>(2)</sup>. La figure 12 donne la représentation correspondante pour le passage de  $1200^{\circ}$  à  $1700^{\circ}$  dans la figure précédente.

Ces extrapolations sont malheureusement très approximatives lorsque les températures sont plus voisines et que la courbe d'hystérèse comprend très peu de points. Nous verrons cependant tout le parti que l'on peut tirer des résultats semi-quantitatifs obtenus.

**Influence de la température seule sur l'activité de la surface.** — Indépendamment de l'hystérèse proprement dite entre différentes températures qui traduit les variations d'activité de la surface en fonction de la quantité brûlée, le seul chauffage du filament sous vide provoque dans certaines conditions une diminution importante de l'activité de la surface. La découverte de cet effet a rendu inutilisables de nombreuses expériences antérieures, entre lesquelles le filament était porté pendant quelques minutes, ou quelques dizaines de minutes, à la température des expériences ou à une température supérieure dans le seul but de parfaire le dégazage <sup>(3)</sup>. Cette pratique a été abandonnée dès que nous avons, dans des expériences plus précises sur l'hystérèse, reconnu l'influence du chauffage sous vide.

L'effet du chauffage sous vide est d'autant plus marqué que sa température est plus élevée et que la surface traitée a réagi avec l'oxygène à plus basse température. L'effet est déjà sensible à  $1300^{\circ}\text{K}$  pour des combustions effectuées à la même température. Un chauff-

<sup>(1)</sup> Dans la courbe correspondant à cette dernière expérience,  $F$  tend vers  $16 \cdot 10^{-4}$  alors que la valeur normale est d'environ  $20 \cdot 10^{-4}$ . Cette différence est due à la contamination de la surface, dont les effets perturbateurs ont déjà été exposés plus haut (cf. p. 920). Les expériences utilisées pour déterminer la courbe d'hystérèse n'ont en effet duré que 30 sec, alors que la valeur de  $20 \cdot 10^{-4}$  n'est obtenue que pour des temps de réaction de plusieurs minutes.

<sup>(2)</sup> On obtient des résultats assez peu différents en portant au lieu du temps la quantité brûlée.

<sup>(3)</sup> Les expériences citées dans la figure 4 du travail publié antérieurement <sup>(11)</sup> et concernant l'hystérèse entre  $1350^{\circ}\text{K}$  et  $1600^{\circ}\text{K}$  sont entachées de cette erreur. Le filament était en effet chauffé sous vide pendant quelques minutes à la même température de  $1600^{\circ}\text{K}$  entre les expériences. Sinon, la première expérience aurait donné une valeur de  $F$  plus grande qu'à  $1350^{\circ}\text{K}$ , comme il a été vérifié par la suite.

fage de quelques secondes à 2 200° K entre deux expériences à 1 600° K peut diviser par 2 la valeur de  $F$  (cf. (11), fig. 4, exp. 113). Pour des combustions effectuées à haute température, l'effet disparaît en même temps que l'hystérèse. Après chauffage sous vide,  $F$  ne reprend sa valeur normale qu'après combustion d'une certaine quantité de carbone, du même ordre de grandeur que celle mise en jeu dans les expériences d'hystérèse.

Si, cependant, on chauffe sous vide un filament à une température supérieure à celle à laquelle il a réagi antérieurement, et on le fait ensuite réagir à cette température supérieure, on obtient effectivement une valeur initiale de  $F$  inférieure à celle qui aurait été obtenue sans traitement thermique (comme dans les expériences d'hystérèse par rapport à la température); mais on ne peut ainsi parvenir directement à la valeur stationnaire de  $F$  caractéristique de la nouvelle température : il sera toujours nécessaire de renouveler la surface par combustion d'une certaine quantité de carbone.

Il est difficile expérimentalement de dissocier ces phénomènes étroitement liés; ils montrent cependant la complexité des modifications que subit la surface dans ces réactions à différentes températures.

### TROISIÈME PARTIE

#### Mesure de l'aire des filaments de carbone par adsorption d'éthylène à basse température.

L'observation à l'œil nu ou au microscope de filaments ayant subi la combustion montre que celle-ci développe une corrosion de la surface qui, brillante et polie à l'origine, devient mate. Nous discuterons ultérieurement de quelle façon ce phénomène peut influencer sur la vitesse de combustion, mais il était évidemment important de vérifier si l'allure assez anormale de la cinétique de la réaction, ainsi que les phénomènes d'hystérèse, n'étaient pas dus, au moins en partie, à des variations dans le développement de la corrosion. Nous avons dans ce but mesuré l'aire de filaments neufs et de filaments ayant brûlé dans des conditions différentes.

La méthode utilisée est une extension de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller vers la mesure de très petites aires. La méthode est généralement appliquée à des substances ayant des aires spécifiques de plusieurs mètres carrés ou dizaines de mètres carrés par gramme, et dans ces conditions la quantité adsorbée est assez grande pour que l'on puisse appliquer la correction de volume mort de l'appareil qui

contient toujours une certaine quantité de gaz en équilibre avec le gaz adsorbé. La nécessité d'effectuer cette correction oblige à utiliser des gaz dont la pression saturante est d'autant plus faible que l'aire à mesurer est plus petite. Wooten et Brown (55) ont utilisé l'éthylène à la température d'ébullition de l'azote (pression saturante :  $7,3 \cdot 10^{-4}$  mm Hg à  $-195^{\circ}8$ ), pour mesurer des aires d'une centaine de centimètres carrés de cathodes à oxydes. Bien que les aires que nous avions à mesurer soient presque cent fois plus petites, l'éthylène peut encore être utilisé.

**Appareil et méthode.** — La figure 13 (a) donne le schéma de l'appareil. Le vide est obtenu par une pompe à diffusion à vapeur de mercure.

Les pressions sont lues sur une jauge de McLeod de  $225 \text{ cm}^3$  de volume et sensible à  $10^{-5}$  mm Hg. L'éthylène a été préparé par réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique, en présence de sulfate d'aluminium anhydre comme catalyseur, puis fractionné à basse température. Etant donné la petitesse des aires à mesurer, l'adsorption sur la paroi du tube contenant les filaments représente une correction importante qui devait être déterminée avant chaque tracé d'une

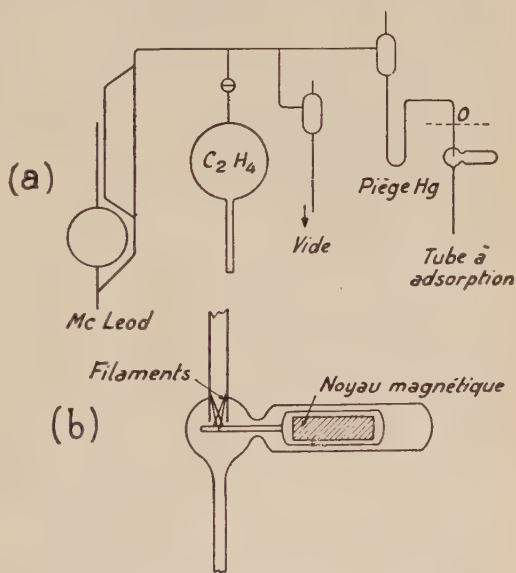


Fig. 13. — Appareil utilisé pour les mesures d'aire par adsorption.

isotherme. C'est la raison pour laquelle le tube est surmonté du dispositif dont le détail est donné sur la figure 13 (b). Après section en O, un filament était introduit dans l'appareil en bouts de 2 cm de longueur, retenus par une palette de verre. Le tube étant ensuite ressoudé en O, on déterminait l'isotherme d'adsorption sur la paroi du tube à adsorption seul, plongé dans l'azote liquide sur une longueur mesurée et constante. On retirait ensuite la palette, mue magnétiquement par un noyau de fer scellé dans le verre, et les filaments

tombaient dans le tube à adsorption. On déterminait immédiatement après l'isotherme sur le tube d'adsorption et son contenu.

Ce tube était en Pyrex, brut et non nettoyé par des solutions corrosives (pour éviter le développement de sa surface par corrosion), soigneusement débarrassé de poussières et chauffé avant utilisation jusqu'au début du ramollissement. Le tube à adsorption était protégé de la vapeur de mercure par un piège maintenu dans la glace carbonique, et dans lequel l'éthylène n'était pas adsorbé appréciablement. Avant les expériences il était chauffé sous vide vers 200°-300° C pour le dégazer et éliminer totalement la vapeur de mercure, dont des traces condensées dans le tube à adsorption faussent complètement les mesures.

Chaque point de l'isotherme était déterminé avec une nouvelle charge de gaz : on introduisait une certaine quantité d'éthylène dans le volume étalonné comprenant la jauge de McLeod et limité par les vannes ; la pression correspondante ayant été lue, le gaz était mis en communication avec le tube à adsorption refroidi ; le nouveau volume occupé étant connu, la lecture de la pression après mise en équilibre d'adsorption permettait de calculer par différence la quantité adsorbée. Le tube à adsorption était alors réchauffé et tout l'appareil évacué ; un nouveau point de l'isotherme était déterminé ensuite par la même méthode. L'évacuation de l'appareil après chaque point, et l'utilisation d'une nouvelle charge de gaz, permettaient d'éviter l'accumulation d'erreurs dues aux impuretés éventuelles de l'éthylène et au dégazage de l'appareil.

Les mesures étant faites dans les mêmes conditions, et leur but étant essentiellement comparatif, les pressions lues n'ont pas été corrigées de l'effet d'effusion thermique. La température du bain d'azote liquide était lue au moyen d'un thermomètre à pression de vapeur d'oxygène, et la pression saturante de l'éthylène à la température d'adsorption était déduite de sa courbe de pression de vapeur.

**Résultats.** — Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure 14, qui donne la quantité adsorbée en fonction de la pression relative, *i.e.* pression d'équilibre/pression saturante. Les nombreux exemples d'utilisation de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller, appliquée habituellement sous de plus hautes pressions, et les résultats de Wooten et Brown avec l'éthylène, montrent que l'on ne commet pas une grande erreur en admettant que le volume  $V_m$  adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire (« point B » de l'isotherme), est atteint pour une pression relative de 0,1. Nous admettrons cette règle étant donné le caractère comparatif des mesures, en prenant comme facteur de conversion la valeur utilisée par Wooten et Brown de 57,2 cm<sup>3</sup>/cc. mm.

Comme il a été précisé plus haut, la correction d'adsorption sur le verre était déterminée à chaque série d'expériences avant l'introduction des filaments de carbone. La figure 14 donne un exemple d'isotherme sur la paroi du tube seul, la quantité adsorbée étant portée sur l'échelle de droite. Elle correspond à une aire interne immergée de  $1,6 \text{ cm}^2$ . La quantité adsorbée à la pression relative de  $0,1$  est de  $0,03 \text{ cm}^3/\text{mm}$ , ce qui représente une aire de  $1,7 \text{ cm}^2$ . Elle représente une correction assez peu importante ; le traitement que nous avons

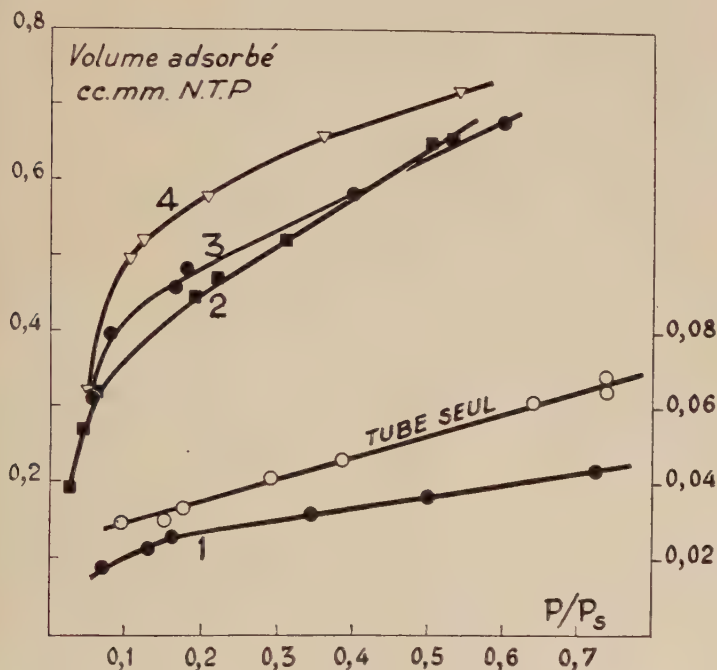


Fig. 14. — Isothermes d'adsorption.

fait subir au verre lui laisse donc une aire réelle très peu supérieure à son aire géométrique.

Nous avons effectué des mesures d'aire sur des filaments de carbone non graphitisés ayant brûlé auparavant dans des conditions déterminées utilisées dans les expériences de combustion. Les mesures d'aire n'ont pas été possibles avec les filaments graphitisés ; les lacunes qu'ils contiennent sont en effet si difficilement accessibles au gaz que l'équilibre d'adsorption n'est pas encore atteint au bout de plusieurs heures. La présence de ces lacunes d'ailleurs ôterait à la mesure d'aire le rapport direct qu'elle peut avoir avec la vitesse de combustion.



Les isothermes de la figure représentent l'adsorption totale sur différents filaments et le tube à adsorption. En tenant compte de l'adsorption sur le verre et en prenant le  $V_m$  à la pression relative de 0,1, on en déduit pour chaque filament le facteur de rugosité  $R$  défini par le rapport : aire mesurée par adsorption/aire géométrique. Les résultats sont les suivants :

1. Filament neuf ayant été auparavant chauffé sous vide à 2000° K. Aire mesurée par adsorption : 4 cm<sup>2</sup> ; aire géométrique : 0,98 cm<sup>2</sup> ; facteur de rugosité : 4,1.

2. Filament ayant brûlé à 1200° K sous  $p = 80 \cdot 10^{-5}$  mm Hg ( $F = 29 \cdot 10^{-4}$ ). Aire mesurée par adsorption : 20,3 cm<sup>2</sup> ; aire géométrique : 0,87 cm<sup>2</sup> ; facteur de rugosité : 23,4.

3. Filament ayant brûlé à 1400° K sous  $p = 76 \cdot 10^{-5}$  mm Hg ( $F = 47 \cdot 10^{-4}$ ). Aire mesurée par adsorption : 22,6 cm<sup>2</sup> ; aire géométrique : 0,885 cm<sup>2</sup> ; facteur de rugosité : 23,5.

4. Filament ayant brûlé à 1850° K sous  $p = 73 \cdot 10^{-5}$  mm Hg ( $F = 9 \cdot 10^{-4}$ ). Aire mesurée par adsorption : 26,5 cm<sup>2</sup> ; aire géométrique : 0,975 cm<sup>2</sup> ; facteur de rugosité : 27,2.

On constate que le développement de la surface par combustion est à peu près le même pour des températures et des vitesses de combustion très différentes. Ces résultats montrent que si l'allure particulière de la cinétique de combustion et l'hystérèse sont dues à des modifications de structure de la surface, il ne peut s'agir que de modifications beaucoup plus fines, et sur une autre échelle, que celles qui sont responsables de l'augmentation de surface.

On remarque par ailleurs que les isothermes ne présentent pas l'augmentation brusque de la quantité adsorbée à une pression relative d'environ 0,3, comme l'ont observé Wooten et Brown sur les cathodes à oxydes. Ce phénomène a été observé dans ce laboratoire lors de l'adsorption du méthane sur le graphite et sur certaines autres substances cristallines facilement clivables (3,41). Il est probablement dû à un changement de phase dans la seconde couche adsorbée sur la face énergétiquement homogène du cristal la plus développée par le clivage. L'absence du phénomène pourrait être due à la nature amorphe du carbone utilisé.

Il est d'autre part remarquable qu'un filament neuf non graphitisé a un facteur de rugosité seulement égal à 4. Ces filaments ont en effet une densité voisine de 1,6 alors que celle du graphite est 2,2. Malgré cette grande différence de densité, ils ne contiennent donc pas de pores et leur structure est impénétrable par les molécules d'éthylène. Ils ne sont vraisemblablement pas constitués de microcristallites de graphite, dont la densité beaucoup plus grande ferait apparaître des pores accessibles. Ce serait un argument en faveur de structures analogues à celle proposée par Gibson, Holohan et Riley (19).

## QUATRIÈME PARTIE

**Etude de l'adsorption de l'oxygène sur le carbone par son émission thermoélectronique.**

L'hypothèse que la combustion du carbone procède par formation d'un composé intermédiaire superficiel remonte aux anciens travaux de Rhead et Wheeler (45), avant même que Langmuir ait montré l'importance fondamentale de l'adsorption dans le mécanisme des réactions hétérogènes. Celui-ci a pensé le premier que l'oxygène formait sur le carbone un film chimisorbé qui serait stable dans le vide jusqu'à 2 200° K (29). L. Meyer (35) d'autre part a supposé qu'au-dessous de 1 400° K l'oxygène se dissolvait superficiellement dans le carbone graphitique en s'insérant entre les plans du réseau. Malheureusement les mesures manométriques directes sont liées à des causes d'erreurs trop importantes pour permettre de vérifier sûrement cette hypothèse.

Nous avons abordé le problème indirectement en étudiant l'influence de l'oxygène sur l'émission thermoélectronique. On sait en effet, depuis les travaux de Langmuir (9, 23), que l'influence de gaz sur l'émission thermoélectronique constitue un test extrêmement sensible de la présence d'un film adsorbé.

**Méthode expérimentale.** — La figure 15 (a) donne le schéma de l'appareil utilisé. Il permet de mesurer l'émission thermoélectronique, soit dans un vide poussé, soit en présence d'oxygène, d'un filament de carbone placé dans un tube soudé en A. Le vide est obtenu par deux pompes à diffusion à vapeur de mercure P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> placées en série. P<sub>1</sub> est une pompe à deux étages, dont un injecteur, d'un débit propre d'environ 0,5 l/sec. P<sub>2</sub> est une pompe à un étage d'un débit propre d'environ 2 l/sec. Elle est reliée au tube expérimental par l'intermédiaire de deux pièges à azote liquide. Toute la partie de l'appareil se trouvant en amont de la pompe P<sub>2</sub> ne comporte aucun robinet, ni rodage graissé, comme il est essentiel dans les mesures d'émission thermoélectronique. Une fuite capillaire F permet éventuellement de maintenir dans le tube A une pression connue d'oxygène, et variable en fonction de la pression en amont de la fuite, lue sur un manomètre à mercure. La pression en A en fonction de la pression en amont de la fuite est déterminée, avant montage du tube, au moyen d'un raccord provisoire au McLeod figuré en pointillé. L'oxygène est préparé par décomposition thermique de permanganate de potas-

sium. Il est finalement stocké en présence de perchlorate de magnésium anhydre granulé (anhydronne).

L'anode du tube à émission thermoélectronique est constituée par une couche de platine déposée sur l'intérieur du tube par pulvérisation cathodique. Le tube est muni d'une fenêtre plane permettant de

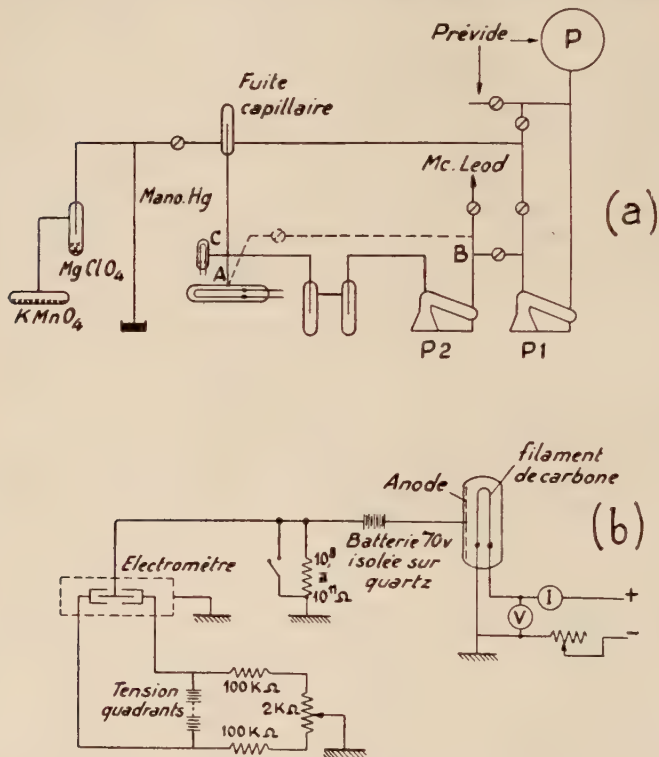


Fig. 15. — Appareil et circuit pour la mesure de l'émission thermoélectronique.

mesurer la température du filament au moyen d'un pyromètre optique de Ribaud à disparition de filament et à coins absorbants. Le courant électronique est mesuré soit au moyen d'un galvanomètre, soit pour les températures les plus basses ( $1\ 100^\circ\text{K}$ ), correspondant à des courants très faibles, en mesurant avec un électromètre à quadrants la chute de potentiel créée par le courant dans une haute résistance ( $10^8$  à  $10^{11}$  ohms) (fig. 15 (b)).

Deux tubes à émission électronique ont été utilisés contenant des filaments différents. L'un est un filament de carbone « amorphe »

(Mazda), semblable à ceux utilisés dans les lampes à filament de carbone, et du même type que la plupart de ceux utilisés dans nos expériences de combustion. L'autre filament est du type dit « métallisé » à structure graphitique, préparé à partir d'une âme support d'un diamètre de 0,1 mm, par grossissement lent (en 1,15 h) à 2200° K dans de l'argon saturé de  $C_2Cl_4$  à  $-6^\circ C$ .

**Résultats.** — Avant d'étudier l'influence de l'oxygène sur l'émission, il était nécessaire de connaître avec certitude les valeurs des constantes de l'équation de Richardson-Dushman de l'émission dans le vide :

$$I = AT^2 e^{-b_0/T},$$

$I$  étant l'intensité du courant de saturation en ampères par centimètre carré,  $T$  la température absolue et  $A$  une constante universelle théoriquement égale à  $120 \text{ A/cm}^2 \text{ deg}^{-2}$ .  $A$  est obtenu par l'intersection avec l'axe des ordonnées de la droite (extrapolée)  $\log I/T^2$  vs  $1/T$ , la pente de cette droite donnant  $b_0$ . Le potentiel de sortie est donné en fonction de  $b_0$  par la relation :

$$\Phi = \frac{k}{e} b_0 = 8,62 \cdot 10^{-5} b_0 \text{ volts}$$

$k$  étant la constante de Boltzmann et  $e$  la charge de l'électron.

*L'émission dans le vide.* — Avant les deux déterminations les plus récentes de Reimann et de Glockler et Sausville, les constantes de l'émission mesurées par différents auteurs variaient notablement, comme le montre le tableau suivant :

Auteurs	$\Phi$ eV	$A$ amp/cm <sup>2</sup> deg <sup>-2</sup>
Deininger (7) . . . . .	4,4	—
Langmuir (30) . . . . .	2,5	$5 \cdot 10^{-4}$
Langmuir (31) . . . . .	3,88	—
Lester (1) (32) . . . . .	4,52	—
Reimann (44) . . . . .	4,34	30
Glockler et Sausville (20) . . . . .	4,35	48

Les premières mesures effectuées dans le vide (pression lue au McLeod inférieure à  $10^{-6}$  mm Hg) ont donné un potentiel de sortie d'environ 4,4 V et une valeur de  $A$  comprise entre 1 et 100, c'est-à-dire en assez bon accord avec les résultats de Reimann et de Glockler et Sausville, étant donné la grande imprécision de la détermination de cette constante. Sa détermination à un facteur de 10 près nécessite des mesures très précises, et en particulier la connaissance exacte de l'échelle de température du carbone, qui est loin d'être connue avec la précision qui serait nécessaire. Ce fait oblige même à admettre que les précisions données par Reimann et par Glockler et Sausville dans leur détermination de  $A$  sont illusoire. Ces auteurs, en effet,

(1) Par mesure de la chaleur d'évaporation des électrons.

ont admis comme pouvoir émissif monochromatique du carbone dans le rouge, la valeur de 0,85 déterminée par Prescott et Hincke (42) sur du graphite taillé dans un bloc de graphite Acheson. Mais les filaments de carbone, tels que ceux utilisés dans les expériences d'émission thermoélectronique, ont un pouvoir émissif notablement plus faible, à cause du poli de leur surface et peut-être de l'orientation préférentielle des plans graphitiques parallèlement à l'axe. Nous avons déterminé le pouvoir émissif monochromatique des filaments, à la longueur d'onde utilisée dans les mesures pyrométriques, par la méthode de Prescott et Morrison (43) de mesure du pouvoir réflecteur, à partir de la relation bien connue :

$$e_{\lambda} + r_{\lambda} = 1.$$

Ces mesures ont montré que le pouvoir émissif monochromatique des filaments non métallisés est d'environ 0,8 et que celui des filaments métallisés s'abaisse jusqu'à 0,6. Il en résulte une correction de température importante qui affecte beaucoup la détermination de  $A$ . Celle-ci d'autre part dépend directement du facteur de rugosité de la surface. L'aire de la surface émettrice est généralement inconnue et n'a jamais été mesurée dans le cas d'émetteurs purs. La méthode décrite précédemment pour estimer l'aire des filaments de carbone montre que l'aire des filaments non métallisés est de trois à quatre fois l'aire géométrique.

**Influence de l'oxygène.** — Nous avons effectué une série d'expériences dans le but de vérifier une influence possible de l'oxygène sur l'émission, en procédant de la façon suivante : le filament étant chauffé à une température connue et émettant son courant électronique normal, on établissait dans le tube un courant d'oxygène sous une pression mesurée comme il a été indiqué plus haut et on observait s'il s'ensuivait une variation de l'émission. Les essais effectués sont donnés dans le tableau ci-dessous :

**Filament non métallisé (Mazda) :**

Température du filament °K	Pression d'oxygène mm Hg	Durée de l'essai minutes
—	—	—
1 778	$5 \cdot 10^{-4}$	6
1 773	$6 \cdot 10^{-5}$	10
1 558	$5,5 \cdot 10^{-5}$	18
1 423	$4,5 \cdot 10^{-4}$	5,5
1 368	$5 \cdot 10^{-5}$	5,5
1 149	$5 \cdot 10^{-5}$	8

**Filament métallisé :**

1 571	$2,3 \cdot 10^{-4}$	—
1 409	$1,6 \cdot 10^{-4}$	—



Lors de ces expériences, l'introduction d'oxygène n'a provoqué aucune variation décelable de l'émission thermoelectronique.

Ce résultat semblait montrer que dans ces conditions de température et de pression, il n'y a pas formation de film d'oxygène sur le graphite. Mais on pouvait faire l'objection grave suivante, à savoir que les constantes d'émission déterminées par nous-même, ainsi que par Reimann et Glockler et Sausville, correspondaient déjà à une surface contaminée par l'oxygène, auquel cas évidemment l'introduction d'oxygène ne pourrait rien changer. Nous avons levé cette objection en mesurant simultanément dans le même appareil l'émission du carbone et l'émission du tungstène. Celle-ci est bien connue dans le vide à la suite de nombreuses déterminations, ainsi qu'en présence d'oxygène grâce aux mesures de Kingdon (27). Nous avons pu ainsi estimer la pression partielle résiduelle de gaz contaminant dans l'appareil ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) en mesurant par son émission

thermoélectronique la vitesse de recouvrement du tungstène par un film d'oxygène. La méthode consiste à porter le tungstène un court instant vers 2 800° K, température à laquelle le film d'oxygène se vaporise immédiatement; on l'abaisse ensuite à une température témoin d'environ 1 800° K. A cette température l'émission du tungstène propre est environ 1 000 fois plus intense que celle du tungstène recouvert d'oxygène, et la vitesse de vaporisation du film est négligeable.

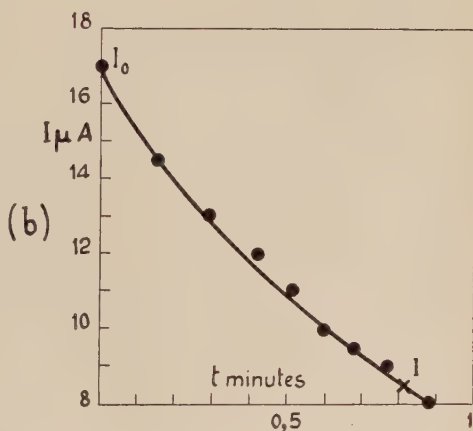
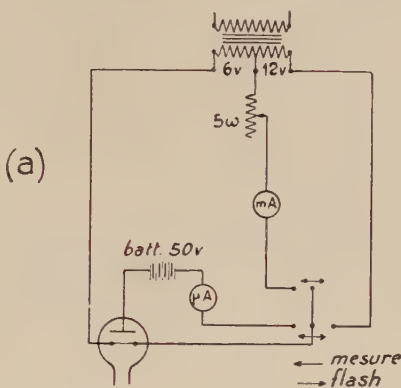


Fig. 16. — (a) Circuit de mesure du vide par la vitesse de contamination du tungstène. (b) Vitesse de contamination du tungstène.

Nous avons à cet effet soudé sur l'appareil près du tube à filament de carbone un tube semblable contenant un filament de tungstène pur (Elmet, diamètre 0,05 mm, longueur 6 cm). L'anode est, comme dans le tube expérimental, constituée par un film de platine sur l'intérieur de l'ampoule. Le tube est relié à un circuit électrique (fig. 16 a) permettant à l'aide d'un commutateur de porter le filament à 2800° K sans appliquer la tension anodique, et de ramener le filament à 1800° K, température à laquelle on mesure la diminution (initialement exponentielle) de l'émission en fonction du temps.

La figure 16 b donne un exemple d'une représentation graphique de cette variation. La vitesse de cette variation permet d'apprécier de façon commode et sensible la pression partielle de gaz contaminant, moyennant quelques hypothèses simplificatrices. Si l'on admet que l'oxygène vient se condenser seulement sur la fraction de surface non recouverte  $1 - \theta$  avec un coefficient de condensation égal à 1 (comme on l'admet généralement pour le tungstène), la vitesse de contamination est donnée par :

$$-\frac{d(1-\theta)}{dt} = (1-\theta) \frac{n}{N}$$

$n$  étant le nombre de molécules frappant l'unité de surface dans l'unité de temps, et  $N$  étant le nombre de molécules par centimètre carré lorsque la surface est entièrement recouverte. En admettant que seule la fraction de surface  $1 - \theta$  non contaminée participe à l'émission, la variation de celle-ci en fonction du temps  $t$  est donnée par :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{n}{N} t$$

$I_0$  étant l'intensité de l'émission à l'origine et  $I$  l'intensité en temps  $t$ .

Pour l'oxygène à la température ordinaire on a approximativement :

$$n_{\text{molécules cm}^{-2} \text{sec}^{-1}} = 3,6 \cdot 10^{20} P_{\text{mm Hg}}.$$

La surface du tungstène comprend environ  $1,5 \cdot 10^{15}$  atomes W par centimètre carré. En admettant que l'oxygène se fixe sur le tungstène à raison de 1 atome d'oxygène pour 1 atome de tungstène, il faut  $N = 0,75 \cdot 10^{15}$  molécules d'oxygène par centimètre carré pour recouvrir la surface. La façon la plus commode de mesurer  $n$  consiste à mesurer le temps  $t_{0,5}$  tel que l'émission diminue de moitié :

$$n = \frac{2,3N}{t_{0,5}} \log 0,5$$

et la pression est donnée par :

$$P_{\text{mm Hg}} = \frac{3,4 \cdot 10^{-6}}{t_{0,5}}.$$

$t_{0,5}$  variait généralement entre 50 et 100 sec ; le temps nécessaire

au recouvrement total de la surface atteignait plusieurs minutes car lorsque l'émission a diminué de plus de moitié, le recouvrement a lieu plus lentement que ne l'indique la loi simple admise ci-dessus (\*). Ces vitesses de contamination correspondent à des pressions de l'ordre de  $10^{-8}$  mm Hg.

Quelle que soit d'ailleurs la valeur exacte de la pression, la pression partielle de gaz oxygéné ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) susceptible de contaminer la surface du tungstène ou du carbone était telle que l'on pouvait suivre aisément la formation du film.

Nous avons, dans ces conditions de vide, appliqué au filament de carbone un traitement analogue à celui du filament de tungstène : le filament étant allumé à une température connue, à laquelle il émettait son intensité électronique normale correspondant aux constantes citées plus haut, on le portait un court instant vers  $2800^\circ K$  ; à cette température le carbone lui-même se vaporise de façon appréciable et un film d'oxygène se vaporiserait *a fortiori*. En ramenant le filament à la température initiale, l'émission revient *immédiatement* à sa valeur précédente. Ceci n'aurait pas lieu si l'émission subissait une diminution observable en fonction du temps pendant la formation du film, et montre que l'émission mesurée correspond bien à celle d'une surface non contaminée.

*Remarque* : le fait que la valeur de A soit de l'ordre de grandeur de la valeur théorique est aussi un critère de surface propre. On a tenté dans des travaux théoriques (9, 23) d'expliquer les valeurs expérimentales aberrantes de A, accompagnées généralement d'une non-concordance entre les  $\Phi$  déduits de l'équation de Richardson-Dushman et des mesures de potentiel de contact. Mais Fowler (17) et Johnson et Vick (26) ont montré que les « constantes » déterminées à partir de l'équation contiennent en réalité des termes représentant l'étendue et l'état du film adsorbé, et qui dépendent de la température. Une valeur aberrante de A peut donc être interprétée comme un critère de surface complexe.

L'ensemble de ces résultats montre que dans les conditions de température ( $1150^\circ$  à  $2000^\circ K$ ) et de pression ( $5 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-4}$  mm Hg) de nos expériences, il n'y a pas formation d'un film d'oxygène sur le carbone.

L. Meyer a proposé un mécanisme d'oxydation du carbone au-dessous de  $1400^\circ K$ , d'après lequel l'oxygène s'introduirait entre les plans du réseau de graphite. Nous exposons ailleurs des arguments tendant à rejeter cette hypothèse. Les résultats de l'émission thermo-

---

(\*) Ce comportement a été observé aussi récemment par Becker (2). En fait la vitesse de contamination semble obéir à la loi de chimisorption d'Elovich.

électronique fournissent aussi un argument dans ce sens, car il est très vraisemblable que la couche d'oxygène insérée entre les plans perturberait suffisamment le réseau du graphite pour affecter sensiblement son émission électronique. Il faut cependant remarquer que si l'adsorption a lieu par sites sur une *très faible fraction* de la surface, son influence sur l'émission devient négligeable. Les résultats précédents obligent du moins à éliminer tout mécanisme de combustion faisant intervenir la formation d'un film d'oxygène à la surface du carbone.

## CINQUIÈME PARTIE

### Discussion et interprétation des résultats.

**Sur la nature des produits de la réaction.** — Dans tout le domaine de pressions et de températures étudié, le seul produit de la réaction trouvé a été l'oxyde de carbone. Rappelons que L. Meyer avait trouvé à basse température ( $1\ 000^{\circ}$ - $1\ 500^{\circ}$  K) un rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$  égal à un, ce rapport devenant à haute température égal à deux, et que Strickland-Constable avait obtenu seulement du CO. L. Meyer (38) a fait des objections justifiées à la méthode statique de Strickland-Constable, dans laquelle une molécule de  $\text{CO}_2$  formée primairement peut retourner un très grand nombre de fois sur le filament avant d'être éliminée de l'ampoule à réaction, et peut ainsi se trouver réduite en CO.

Mais il est plus difficile d'expliquer que des techniques aussi semblables que celle de L. Meyer et la nôtre donnent des résultats aussi différents. Cet auteur a aussi objecté à Strickland-Constable la possibilité d'une réduction de  $\text{CO}_2$  dans les fentes et les crevasses de la surface; l'objection est valable pour les deux techniques utilisées. En effet, l'aspect même d'un filament ayant brûlé, ainsi que nos mesures d'aire par adsorption, montrent que la combustion provoque une corrosion de la surface, et ceci pour les deux types de filaments, graphitisés et non graphitisés. Il est bien certain que, quelle que soit la méthode, statique ou dynamique, une molécule de produit qui apparaît au fond d'une crevasse de la surface, subira avant d'en sortir un grand nombre de chocs avec ses parois, pendant lesquels elle pourra éventuellement donner lieu à des réactions secondaires, d'autant plus qu'elle sera préchauffée. Nous avons effectué des mesures d'aire sur des filaments utilisés par F. Boulangier, et ayant réagi avec  $\text{CO}_2$  sous basse pression à des tempéra-

tures comparables, d'où il résulte que le facteur de rugosité dans ce cas est d'environ 200 contre 25 avec l'oxygène. Or, même avec cette rugosité plus grande, la vitesse de réduction  $\text{CO}_2$  est environ cent fois plus lente que la vitesse de réaction avec l'oxygène. Il ne semble donc pas que l'influence de cette réaction secondaire puisse être retenue pour expliquer la divergence des résultats.

Nous pensons que le  $\text{CO}_2$  obtenu par L. Meyer provient probablement d'une oxydation catalytique parasite du CO. Sans parler des résultats à haute température, perturbée par la décharge, le rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$  à basse température est cependant toujours aux environs de 1, malgré d'assez larges variations. Il est probable qu'une oxydation par des impuretés sur les supports de graphite du filament aurait donné des résultats beaucoup plus irréguliers. Mais dans le montage de L. Meyer, le courant de chauffage était amené à une extrémité du filament par un fil de platine traversant l'ampoule (36) (37). Ce fil étant placé sous basse pression, et le platine rayonnant peu, le courant de chauffage pouvait être assez grand pour le porter à une température suffisante pour catalyser la réaction. Langmuir a montré qu'en présence d'un excès d'oxygène, cette réaction devient indépendante de la température à partir d'environ  $500^\circ\text{C}$ , et que toute molécule de CO qui frappe la surface de platine repart à l'état de  $\text{CO}_2$ . Ceci expliquerait l'indépendance du rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$  de la température du filament (et de celle du filament de platine traversé par le même courant). Ce rapport signifierait que 50 p. 100 des molécules de CO formées frappent le filament de platine avant de sortir de l'ampoule à réaction. Ce nombre est en effet une constante de l'appareil, qui dépend des dimensions de l'ampoule et du filament, ainsi que du débit, et il est de l'ordre de grandeur de ce qu'on peut attendre avec le montage utilisé.

L'oxygène est-il sorbé par le graphite à haute température? — L. Meyer a expliqué la décroissance de la vitesse de combustion au-dessus de  $1400^\circ\text{K}$  par la diminution de la solubilité de l'oxygène dans le graphite à partir de cette température. Au-dessous de  $1400^\circ\text{K}$  l'oxygène se sorberait *réversiblement* en s'insérant entre les plans du réseau, en donnant un composé d'insertion analogue aux oxydes graphitiques. La réaction aurait lieu par impact de l'oxygène gazeux sur ce composé interne.

L. Meyer pense avoir vérifié cette sorption de l'oxygène par trois méthodes indépendantes :

a) mesure manométrique directe de la disparition d'oxygène gazeux ;

b) augmentation de la résistance électrique du filament ;

c) écartement des plans du réseau d'après la diffraction des électrons (35,2). Nous examinerons successivement ces trois méthodes.



a) Après avoir dégazé l'appareil pendant 18 heures sous haut vide, on introduit une petite quantité d'oxygène sous une pression connue, de l'ordre de  $10^{-3}$  mm Hg, le filament étant à une température déterminée; au bout d'un temps très court pour que le graphite n'ait pas le temps de brûler appréciablement, on mesure l'abaissement de pression. L'oxygène disparu est considéré comme ayant été sorbé par le filament. Cette méthode est certainement la moins probante. On ne peut en effet espérer mesurer la variation de pression d'oxygène avant que celui-ci ne soit presque totalement transformé en produits. Un calcul grossier montre que la vitesse de réaction est telle qu'une molécule d'oxygène séjournant dans l'ampoule aura réagi au bout de quelques secondes.

Il y a tout lieu de penser que la disparition d'une aussi petite quantité de gaz est due à une adsorption sur d'autres parties de l'appareil moins chaudes que le filament, c'est-à-dire sur les parois de verre et plus particulièrement sur les supports en graphite du filament. La diminution de la quantité sorbée avec l'élévation de température reste explicable, puisque la température des supports, quoique très inférieure à celle du filament, varie nécessairement dans le même sens que celle-ci.

b) Le second argument est l'augmentation de la résistance électrique en présence d'oxygène, qui serait facilement mesurable, atteignant 0,5 p. 100. L'expérience a été faite plus soigneusement en utilisant un filament graphitisé (semblable à ceux de L. Meyer) placé dans un pont de Wheatstone. La résistance du filament à  $1325^{\circ}$  K est restée indifférente à une pression continue d'oxygène de  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg pendant 6 min.

Il est donc difficile d'expliquer l'observation de Meyer. On peut invoquer l'influence des résistances de contact carbone-carbone, qui diminuent par élimination du film gazeux par chauffage sous vide, comme l'ont montré Wright et Marshall (56). Une autre explication en donnerait pour cause une variation de température. En effet tous ces filaments, même graphitisés, ont un coefficient de résistivité négatif dans le domaine de température étudié. Les filaments graphitisés (comme ceux de Meyer) ont lorsqu'ils sont neufs, avant combustion, un pouvoir émissif faible (0,6 dans le rouge), qui augmente rapidement avec l'apparition de la rugosité de la surface lors des premières combustions dans l'oxygène. La variation de pouvoir émissif est telle que l'abaissement de température, à puissance dissipée constante, dépasse  $50^{\circ}$ , même sans correction de pouvoir émissif monochromatique. Il est donc possible que l'augmentation du pouvoir émissif par attaque de l'oxygène soit responsable d'un abaissement de température entraînant l'accroissement de la résistance.

Par ailleurs, une variation aussi importante de la résistivité ne

serait explicable que si les couches du filament intéressées par la sorption devenaient pratiquement non conductrices, par immobilisation des électrons de conductibilité du graphite. Un tel changement de structure aurait changé considérablement l'émission thermoélectronique du carbone en présence d'oxygène, par lequel elle n'est pas affectée.

c) L'interprétation des diagrammes de diffraction électronique est délicate. D'après U. Hofmann (25), spécialiste de l'étude aux rayons X du carbone et des composés d'insertion du graphite, les résultats ne sont pas assez nets pour prouver la dissolution de l'oxygène à l'intérieur du réseau. Cet auteur a aussi observé un accroissement de la distance entre les plans du réseau, sous l'influence de la combustion. Mais il doit plutôt être attribué à un effet de la diminution de la taille des cristallites.

### Mécanisme de la réaction.

**Généralités.** — Les résultats obtenus dans ce travail montrent en premier lieu qu'il n'est pas nécessaire d'admettre, comme l'avait fait L. Meyer, que la réaction a lieu suivant deux mécanismes différents à haute et à basse température. Rappelons que les arguments qui avaient amené cet auteur à adopter cette hypothèse étaient les suivants :

1. Les différents rapports  $\text{CO}/\text{CO}_2$  observés à haute et à basse température.
2. Le passage de la réaction de l'ordre un à l'ordre zéro.
3. Le changement de coefficient thermique de la réaction.
4. La dissolution de l'oxygène dans le carbone à basse température.

Nous avons déjà discuté séparément ces différents arguments, et avons conclu que les changements du rapport  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , de l'ordre, et de l'énergie d'activation doivent être attribués en réalité à la perturbation de la réaction à haute température par une décharge électrique dans la vapeur de mercure. La dissolution de l'oxygène dans le carbone est d'autre part insuffisamment prouvée, et même très peu probable, ainsi qu'on l'a vu précédemment. Enfin, dans tous les domaines de températures et de pression étudiés, le produit de la réaction est seulement du CO, et l'ordre réel est constant et égal à un (cf. p. 929). L'étude systématique de l'hystérèse montrera que les variations anormales de la vitesse au-dessus de 1 200° K, en fonction de la pression et de la température, ne sont pas dues, contrairement à la conception de Meyer, à des changements du mécanisme réactionnel proprement dit, mais seulement à des variations de l'activité de la surface.

Comme dans toute réaction hétérogène entre un gaz et un solide, la vitesse globale mesurée est le produit de la constante de vitesse  $f$  de l'acte élémentaire par la fraction  $s$  de la surface qui y participe. Rappelons que  $F$  est égal au rapport du nombre de molécules d'oxygène ayant réagi par centimètre carré d'aire *géométrique* (donné par des mesures expérimentales directes), au nombre calculé de molécules ayant frappé 1 cm<sup>2</sup> d'aire *réelle* pendant le même temps. Cette précision est nécessaire puisque les mesures d'aire par adsorption ont montré que l'aire réelle est notablement plus grande que l'aire géométrique. Le facteur  $s$  peut donc à son tour être décomposé en deux termes :

$$s = r \cdot a,$$

$r$  désignant le rapport aire réelle/aire géométrique (facteur de rugosité), et  $a$  désignant la fraction de l'aire réelle qui participe à la réaction ;  $f$  est le rendement de chocs élémentaires sur cette fraction de la surface ; il est donc bien indépendant de l'étendue de la surface (<sup>1</sup>).

Nous discuterons ci-dessous séparément les variations respectives de ces trois termes  $r$ ,  $f$  et  $a$ , et leur influence sur la cinétique de la réaction.

**Influence de la rugosité de la surface.** — La méthode de Langmuir est caractérisée en principe par le fait qu'une molécule gazeuse se trouvant dans l'ampoule à réaction ne peut subir plusieurs chocs consécutifs avec la surface du filament. Cette condition ne peut évidemment être remplie que si la surface du filament est parfaitement lisse. Or, les mesures d'aire par adsorption de filaments ayant brûlé à différentes températures montrent que la combustion provoque une corrosion de la surface, de sorte que l'aire réelle mesurée par adsorption est égale à environ 25 fois l'aire géométrique. Etant donné que l'aspect de ces filaments est mat, mais présente des irisations sous certaines incidences, on peut conclure que les irrégularités responsables de cet accroissement de surface ont des dimensions de l'ordre du micron.

La corrosion est inévitablement liée à la combustion, et il serait intéressant d'en connaître la raison. Il est possible que la corrosion, même à haute température, soit due à la nécessité d'un préchauffage

---

(<sup>1</sup>) Il est important de noter que le rendement des chocs sur l'aire réelle (le seul à considérer par exemple pour la comparaison avec d'autres travaux) est obtenu en divisant les valeurs de  $F$  utilisées dans ce travail, par le facteur de rugosité.

des molécules d'oxygène par plusieurs impacts sur les parois d'une anfractuosité, à cause d'un coefficient d'accommodation insuffisant de l'oxygène sur le carbone. La mise en équilibre de température des molécules gazeuses sur une surface rugueuse dépend essentiellement de facteurs géométriques caractérisant la forme de la surface, les coefficients d'accommodation variant en général peu avec la température. Les anfractuosités se développeraient ainsi même à haute température, et subsisteraient à basse température (en pouvant cependant changer de forme), comme le montrent les mesures d'aire par adsorption.

**La combustion dans les pores.** — Le fait même que l'attaque de la surface provoque l'apparition de pores prouve que ceux-ci sont des lieux privilégiés de la réaction <sup>(1)</sup>. Il convient donc de discuter le mode de combustion dans les pores, et son influence éventuelle sur la cinétique de la combustion. Un calcul grossier montre qu'une molécule qui entre dans un pore, auquel nous attribuerons les dimensions vraisemblables de 1  $\mu$  de diamètre et 10  $\mu$  de profondeur par exemple, y subit plusieurs centaines de chocs avec la paroi avant d'en sortir; d'après le rendement des chocs observés expérimentalement, la molécule aura au cours de ces collisions de grandes chances de rencontrer un centre réactif de la surface. Le nombre de collisions subies varie considérablement avec les dimensions du pore; celles-ci peuvent avoir des valeurs critiques telles qu'une molécule ait de grandes chances d'en sortir soit sous forme de produit, soit non transformée, suivant de légers changements dans les dimensions ou la forme de l'anfractuosité.

Le mécanisme de la combustion dans les pores permet d'envisager l'hypothèse suivant laquelle des variations dans le développement de la rugosité de la surface pourraient être au moins partiellement responsables de l'existence d'un maximum de la vitesse en fonction de la température, et de l'hystérèse par rapport à la température.

Considérons en effet un pore de la surface pendant la réaction à basse température. La constance de la vitesse de réaction signifie que l'on a atteint un équilibre dans le développement de la surface. La pression partielle de l'oxygène varie dans le sens de la profondeur du pore, car une certaine quantité de ce gaz est consommée au cours

---

<sup>(1)</sup> L. Meyer avait pensé qu'il était préférable d'utiliser une surface de carbone lisse pour éviter l'effet perturbateur possible des anfractuosités. Mais la corrosion de la surface est inévitablement liée à la combustion, et l'aspect après combustion des filaments qu'il employait, d'après ses microphotographies, est semblable à celui des nôtres.



des nombreux chocs que subissent les molécules en diffusant vers le fond. Celui-ci est cependant atteint par une fraction appréciable des molécules d'oxygène, et le pore est attaqué sur toute sa surface; la constance de la vitesse de réaction permet même d'admettre qu'il conserve sa forme et ses dimensions.

Supposons qu'au cours d'une expérience d'hystérèse, on fasse réagir à haute température la surface ainsi constituée. La vitesse de l'acte élémentaire (proportionnelle à  $f$ ), étant beaucoup plus grande, presque toutes les molécules qui pénétreront dans le pore y réagiront, et au bout d'un nombre de chocs beaucoup plus petit en moyenne que précédemment. Il en résulte que l'oxygène aura réagi avant d'atteindre le fond du pore, et que seules les parties des parois voisines de l'orifice se consumeront. L'effet de cette attaque préférentielle devrait être une diminution de la profondeur du pore, accompagnée d'une diminution de l'aire totale.

Suivant cette hypothèse par conséquent, l'abaissement progressif de la vitesse réaction au cours des expériences successives serait dû seulement à une diminution de l'aire totale exposée à la réaction, jusqu'à atteindre un nouvel état stationnaire. Les phénomènes inverses auraient lieu lors de l'hystérèse accompagnant le passage à une température inférieure.

**Discussion.** — La variation de  $F$  au-dessus de  $1300^{\circ}\text{K}$  représenterait donc au moins partiellement la variation de l'aire réelle à l'état stationnaire. Les mesures d'aire des filaments par adsorption d'éthylène ont été effectuées afin de vérifier cette hypothèse. Elles ont montré que le facteur de rugosité était pratiquement le même pour un filament ayant brûlé à haute ou à basse température. L'hypothèse est ainsi infirmée dans sa vérification la plus directe.

Il faut d'ailleurs remarquer que la quantité de carbone qu'il faut brûler pour passer d'un état stationnaire à un autre, à deux températures différentes, est d'environ  $3 \cdot 10^{-7}$  atome-g par centimètre carré d'aire géométrique. Cette quantité, si elle était répartie régulièrement sur toute l'aire réelle (25 fois plus grande) représentant quasi totalement la surface interne des pores, correspondrait à une épaisseur d'une dizaine d'angströms, c'est-à-dire de quelques couches atomiques. L'enlèvement d'une quantité de matière aussi petite ne peut modifier appréciablement les dimensions des pores qui sont de l'ordre de 10 000 fois plus grandes.

Il serait d'autre part très difficile d'expliquer l'hystérèse par rapport à la pression par des modifications de la profondeur ou de la forme des pores. La répartition de la pression d'oxygène le long d'un pore est en effet indépendante de la pression totale (à condition que l'ordre soit indépendant de la pression).



Enfin, même si l'augmentation de la vitesse de combustion dans les pores provoquait une diminution de l'aire totale, celle-ci pourrait faire apparaître un coefficient de température apparent de la réaction plus petit qu'il n'est en réalité, mais ne pourrait en aucun cas entraîner une diminution de la vitesse globale quand la température s'élève. Ce dernier phénomène ne peut être dû qu'à un processus indépendant de l'acte élémentaire de la combustion, et caractérisé par un coefficient de température propre.

Le mécanisme de la combustion dans les pores ne peut donc expliquer les aspects particuliers de la cinétique de combustion, à savoir l'existence d'un maximum de vitesse et l'hystérèse. Ces phénomènes sont dus à des modifications de la surface à beaucoup plus petite échelle, consistant en une réorganisation thermique à l'échelle atomique, suivant une hypothèse déjà proposée antérieurement et que nous développerons plus loin. La vitesse de la réorganisation thermique augmente avec la température, et a pour effet de diminuer l'activité de la surface. Cette théorie ne peut cependant expliquer un aspect particulier de l'hystérèse par rapport à la température, et dans lequel l'évolution de la forme des pores joue probablement un rôle :

Si, en effet, après avoir fait réagir un filament à basse température, on le chauffe sous vide, donc sans combustion, à une température supérieure à laquelle on effectue ensuite des combustions successives, on obtiendra une vitesse initiale beaucoup plus faible, due à la réorganisation thermique pure. Mais quelle qu'ait été la durée (disons 1 min à plusieurs dizaines de minutes) du chauffage antérieur sous vide, on ne pourra parvenir à la valeur stable de  $F$  à cette température que progressivement par combustion d'une certaine quantité de carbone ; on devrait au contraire y parvenir directement d'après la théorie proposée plus loin.

Il reste enfin que les filaments ayant brûlé à haute et à basse température ont un aspect différent, comme l'avait remarqué déjà L. Meyer : les filaments ayant brûlé à basse température sont très noirs et mats ; les filaments ayant brûlé à haute température sont plus gris et plus brillants. Il est donc certain que la surface subit des modifications de sa structure microscopique, mais par un mécanisme difficile à préciser, elles sont telles que l'aire résultante reste approximativement constante.

**Interprétation des phénomènes d'hystérèse.** — Les expériences d'hystérèse par rapport à la température permettent de dissocier les deux facteurs  $f$  et  $s$  et d'étudier leurs variations relatives. Nous avons vu en effet qu'il était possible de connaître approximativement, par extrapolation, la valeur initiale  $F_0$  du rendement de chocs, lors du passage à une nouvelle température, avant que la surface ait été

modifiée par la combustion pour atteindre un nouvel état stationnaire d'activité.

Avant de passer à une nouvelle température  $T_2$ , le filament a auparavant réagi à la température  $T_1$  à une vitesse stationnaire, correspondant à un rendement de chocs  $F_{IT_1}$  donné par :

$$F_{IT_1} = s_{T_1} \cdot f_{T_1}$$

$s_{T_1}$  étant la fraction de la surface qui participe effectivement à la réaction à la température  $T_1$ , avec un rendement de chocs  $f_{T_1}$  sur cette fraction de la surface. Lors du passage à la température  $T_2$ , l'oxygène réagira initialement avec un rendement de chocs global  $F_{0T_2}$  (obtenu par extrapolation); celui-ci est le produit d'un rendement de chocs élémentaires  $f_{T_2}$  (correspondant à la nouvelle température  $T_2$ ), mais sur une surface caractérisée par une activité  $s_{T_1}$  correspondant à la température de l'expérience précédente. On aura donc initialement :

$$F_{0T_2} = f_{T_2} \cdot s_{T_1}$$

et on tire des deux égalités précédentes :

$$f_{T_2} = f_{T_1} \cdot \frac{F_{0T_2}}{F_{IT_1}}$$

De même, des deux relations (avec les mêmes significations des indices) :

$$F_{0T_2} = f_{T_2} \cdot s_{T_1}$$

$$F_{IT_2} = f_{T_2} \cdot s_{T_2}$$

on tire :

$$s_{T_2} = s_{T_1} \cdot \frac{F_{IT_2}}{F_{0T_2}}$$

Les expériences d'hystérèse par rapport à la température permettent donc de déterminer les variations *relatives* de  $f$  et  $s$ , par rapport à leurs valeurs à une température de référence prise comme origine. Nous avons choisi la température de 1200° K à partir de laquelle les deux facteurs deviennent expérimentalement dissociables (apparition de l'hystérèse).

Les résultats sont donnés par le tableau VI. Ils sont reproduits sur la figure 17 en ordonnées logarithmiques en fonction de  $T$ . La courbe intermédiaire donne les valeurs de  $F$  à l'état stationnaire. La courbe supérieure et la courbe inférieure donnent respectivement les variations relatives de  $f$  et  $s$  par rapport à leur valeur à 1200° K.

Le tracé de ces courbes comporte des erreurs importantes, qui ont été discutées précédemment (p. 931) à propos de la détermination par extrapolation des valeurs limites de  $F$ . Une plus grande précision

TABLEAU VI

Expérience n°	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	F <sub>1</sub> T <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup>	F <sub>1</sub> T <sub>1</sub> 10 <sup>4</sup>	F <sub>0</sub> T <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup>	f <sub>2</sub> /f <sub>1200</sub>	s <sub>2</sub> /s <sub>1200</sub>
745	1 200	1 350	31	20	53,4	2,67	0,58
754	1 450	1 700	23	41	73	6,8	0,16
768	1 450	1 700	23	40	79	7,5	0,15
774	1 350	1 700	21,8	30	57,3	5,05	0,25
783	1 350	1 800	11	28	67	6,4	0,11
788	1 200	1 800	11	20	74	3,7	0,15
750	1 350	1 450	42	32,5	46,5	3,82	0,52
739	1 200	1 350	34,5	20	47	2,35	0,735
711	1 200	1 700	21,4	20	97,4	4,85	0,22
759	1 700	1 450	38	23,7	13	2,82	0,58

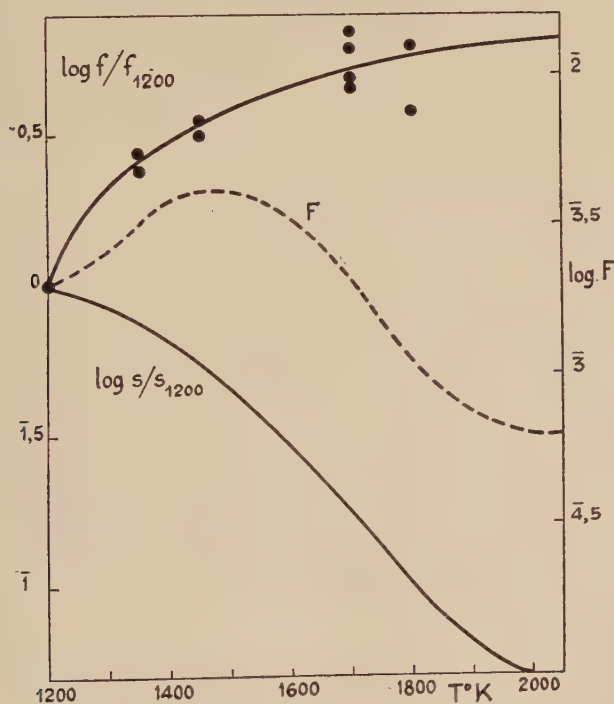


Fig. 17. — Variations relatives de F, f et s.

aurait sans doute permis de mettre en évidence l'hystérèse dès 1 100° K et de pouvoir ainsi dissocier les variations de f et s dès cette température.

Une étude ultérieure faite dans ce laboratoire, par F. Boulangier(4), de l'oxydation du carbone par le gaz carbonique et l'eau dans les mêmes conditions, a permis de dissocier de façon analogue les facteurs de vitesse de ces deux réactions. Les trois réactions offrent donc des similitudes remarquables qui étaient inconnues jusqu'ici. Les résultats sont mêmes plus précis avec ces deux réactifs, leur vitesse de réaction beaucoup plus petite permettant une détermination meilleure des  $F_0$ .

**Variation de la vitesse de l'acte élémentaire.** — On remarque que la courbe de  $f$  ne suit pas la loi d'Arrhenius. Mais cette loi est généralement appliquée et vérifiée dans des conditions bien différentes de celles où l'on en ferait usage ici (dans les réactions homogènes et hétérogènes étudiées au voisinage de la pression atmosphérique, le facteur de fréquence est  $10^6$  à  $10^9$  fois plus grand qu'il n'est ici, et le facteur exponentiel est plus petit dans le même rapport).

Cet écart à la loi d'Arrhenius est d'ailleurs inévitable. Il est en effet évident que  $f$  ne peut pas être plus grand que 1 ; or l'extrapolation linéaire de la droite de l'équation d'Arrhenius obtenue à basse température donnerait un rendement de chocs égal à 1 pour une température finie et peu élevée, environ  $1800^\circ \text{K}$ . La même remarque est applicable à d'autres réactions hétérogènes à basses pressions, comme la dissociation de l'hydrogène en atomes sur un filament à tungstène. Il est difficile d'étudier expérimentalement cet écart à la loi d'Arrhenius qui devient seulement apparent pour des vitesses de réactions généralement très grandes. Quelles qu'en soient les raisons théoriques, on ne peut que constater l'incurvation de la droite d'Arrhenius qui tend vers le point  $\log f = 0$  ( $f = 1$ ), pour  $1/T = 0$ .

Il en résulte qu'à partir de  $1700^\circ \text{K}$  environ,  $f$  varie très peu avec la température (on remarque sur la figure que les points à  $1800^\circ \text{K}$  ont même tendance à donner des valeurs inférieures à celles obtenues à  $1700^\circ \text{K}$ , mais ce fait est provoqué très vraisemblablement par la réorganisation thermique pure qui devient sensible même pour des temps de réaction très courts). Ceci est en accord avec le fait qu'à partir de  $2000^\circ \text{K}$ , où il n'y a plus d'hystérèse, et où par conséquent, l'activité de la surface est constante, la vitesse de réaction est à peu près indépendante de la température.

**La réorganisation thermique de la surface.** — Les mesures d'aire par adsorption montrent que les variations de  $s$  ne sont pas dues à des changements de l'aire totale exposée à la réaction, mais à des modifications beaucoup plus fines de la surface. Nous pensons que la diminution de vitesse au-dessus de  $1400^\circ \text{K}$  et les phénomènes d'hystérèse sont attribuables à une réorganisation thermique de la structure de la surface, réorganisation dont la vitesse augmente avec la

température et diminue l'activité de la surface <sup>(1)</sup>. La réorganisation thermique envisagée ne consiste pas à proprement parler en une graphitisation massive du carbone <sup>(2)</sup>, du moins suivant les critères considérés par R. E. Franklin (18), qui a montré qu'elle n'a lieu qu'au delà de 2000° K. Mais le début de la graphitisation est observable dès 1500° K (température à laquelle précisément la réactivité de la surface diminue rapidement). La preuve en est fournie par les spectres de rayons X, et par l'apparition des isothermes d'adsorption à marches qui traduit l'apparition des plans graphitiques (3,41). Mais cette cristallisation est extrêmement lente (considérablement plus lente que pour les métaux), et montre la très faible mobilité des atomes de carbone. Ceci est dû probablement à leur réseau de valence qui entraîne d'après Stranski (51) l'apparition d'une énergie d'activation à leur mobilisation, et le coefficient d'évaporation plus petit que 1 observé (8). Quoi qu'il en soit, les réarrangements structuraux considérés aux températures de nos expériences ne peuvent correspondre qu'à des déplacements d'atomes à très courte distance.

**Réorganisation thermique et mécanisme de la réaction.** — L'influence de la réorganisation thermique de la surface permet de donner une représentation générale de la cinétique de la réaction.

Le passage d'un atome de carbone en phase gazeuse à l'état de CO laisse nécessairement derrière lui des atomes avec des valences libres,

---

<sup>(1)</sup> On doit remarquer que la diminution de vitesse au-dessus de 1400° K et les phénomènes d'hystérèse pourraient être expliqués par la présence à la surface du carbone d'une impureté catalysant sa combustion, et dont la concentration superficielle déterminerait la vitesse. Les variations de concentration responsables des phénomènes en question seraient dues à la concurrence entre la vitesse de diffusion de l'impureté, de l'intérieur vers la surface et sa vitesse de vaporisation. Les impuretés à envisager sont particulièrement le sodium et le potassium, que les filaments de carbone incandescents émettent constamment à l'état d'ions positifs (46,5), et qui sont bien connus pour être des catalyseurs actifs de la combustion dans les conditions habituelles. Cette explication bouleverserait évidemment toutes les hypothèses qui ont été émises jusqu'ici. Mais si elle était exacte, on devrait observer des changements importants dans la cinétique de la réaction au cours de l'usage prolongé d'un filament et des traitements thermiques à hautes températures qui devraient épuiser sa réserve d'impureté. Il semble d'autre part invraisemblable que la concentration en impureté soit assez constante pour que les vitesses de réaction mesurées ne diffèrent pas plus d'un auteur à l'autre.

<sup>(2)</sup> Eucken (13) avait déjà envisagé le premier le rôle possible de la recristallisation du carbone dans la diminution de la vitesse de réaction, mais il avait apparemment abandonné ultérieurement cette explication à la suite des travaux de L. Meyer (cf. épilogue au travail de L. Meyer, réf. 36). A l'époque où nous avons publié les premiers résultats expérimentaux à son appui (11), elle a été reprise par Audubert et Busso (1) qui ont étudié la combustion du carbone dans d'autres conditions et spécialement la chimiluminescence accompagnant la combustion.



moins liés au réseau et donc plus réactifs. Nous admettons que l'attaque de la surface par l'oxygène augmente sa réactivité par création d'atomes actifs. Deux possibilités sont offertes à de tels atomes : ils pourront réagir lors de l'impact d'une nouvelle molécule d'oxygène, ou bien ils pourront entre temps, par migration sur la surface, trouver une position plus stable dans le réseau, et moins réactive, en reformant par exemple des hexagones graphitiques. Ces deux éventualités ne sont pratiquement possibles cependant que si le temps moyen de migration d'un atome actif, c'est-à-dire sa durée de vie propre, est comparable au temps moyen séparant les impacts de deux molécules d'oxygène au même point.

*Les caractères originaux de la combustion du carbone, dans les domaines de pressions et de températures étudiés, sont essentiellement le résultat des variations de ces deux durées avec la pression et la température, et ne représentent donc que différents aspects d'un même acte chimique élémentaire.*

**Influence de la température.** — Nous envisagerons d'abord comment cette théorie explique la cinétique de la combustion en fonction de la température, à pression constante.

A haute température, soit au-dessus de  $1\ 900^{\circ}$  K environ, la vitesse de réorganisation de la surface est très grande ; la durée de vie des atomes actifs créés par la combustion est petite par rapport au temps qui sépare les impacts de deux molécules sur un atome de carbone ; la combustion ne peut dans ces conditions provoquer un accroissement de l'activité de la surface ; celle-ci restant constante, il n'y a pas de phénomènes d'hystérèse lors du passage d'une température à une autre.

La vitesse de l'acte chimique élémentaire (proportionnelle à  $f$ ) a atteint à ces températures sa valeur maximum, à peu près indépendante de la température. La vitesse globale de réaction est par conséquent indépendante à la température. Elle est limitée par la valeur minimum de  $s$ , qui joue le rôle d'un « facteur stérique » dans l'expression de la vitesse, et sur lequel nous reviendrons. On peut résumer très brièvement ceci en disant qu'à haute température la réaction a lieu avec une grande vitesse sur une petite fraction de la surface.

Au-dessous de  $1\ 900^{\circ}$  K, la durée de vie des atomes actifs créés par la combustion devient comparable au temps séparant les impacts des molécules d'oxygène ; ils auront d'autant plus de chances de réagir avec une molécule d'oxygène, avant de trouver une place stable dans le réseau, que la température sera plus basse. La concurrence entre ces deux processus de disparition des atomes actifs existe particulièrement entre  $1\ 400^{\circ}$  K et  $1\ 800^{\circ}$  K environ. Lorsque, dans cette région,

on élève la température, la vitesse de l'acte chimique augmente moins vite que la vitesse de réorganisation de la surface : il en résulte que la vitesse de combustion diminue quand on élève la température, sans qu'il y ait à proprement parler de changement de mécanisme. Enfin les changements d'activité de la surface qui interviennent au passage d'une température à une autre donnent lieu aux phénomènes d'hystérèse.

Au-dessous de 1 200° K, la vitesse de réorganisation est négligeable par rapport à la vitesse d'apparition des atomes actifs sous l'influence de la combustion. La surface devient en quelque sorte « saturée » d'atomes actifs, incapables de migrer, et son activité est de nouveau constante; il en résulte la disparition de l'hystérèse. La variation exponentielle de la vitesse avec la température est due à l'acte chimique lui-même qui suit la loi d'Arrhenius. A 1 100° K et 2 000° K les vitesses de combustion sont à peu près égales, mais à 1 100° à l'inverse de ce que l'on a vu à haute température, la réaction a lieu avec une faible vitesse sur une grande fraction de la surface.

On possède malheureusement très peu de renseignements sur la vitesse de migration des atomes de carbone qui permet le réarrangement dans le réseau cristallin. Il est cependant intéressant de comparer le déplacement moyen d'un atome pendant le temps séparant les impacts de molécules d'oxygène, avec celui que l'on peut déduire de la vitesse d'auto-diffusion du carbone, mesurée récemment par Feldman, Goeddel, Dienes et Gossen (16). La méthode utilisée par ces auteurs consiste à déposer à l'extrémité d'une baguette de graphite une certaine quantité de carbone 14 radioactif, et à mesurer la répartition de la pénétration de ce carbone après chauffage de la baguette à différentes températures (supérieures à 2 000° K). La concentration en fonction de la distance permet de calculer le coefficient de diffusion  $D$  et son énergie d'activation, à condition d'avoir déterminé la loi de diffusion. Les résultats ne sont cependant pas assez précis pour affirmer que le logarithme de la concentration en fonction du carré de la distance de pénétration est une droite, comme le veut la loi de Fick. Les auteurs inclinent à penser que la diffusion ne suit pas cette loi, estimant que l'énergie d'activation de 38,4 kcal à laquelle elle conduit, est faible pour un processus observable seulement à des températures élevées. Pour l'estimation grossière que nous cherchons, on peut cependant admettre que la diffusion suit la loi de Fick, qui est presque toujours vérifiée. Le coefficient de diffusion  $D$  est lié au trajet moyen  $\lambda$  des atomes lors de la diffusion, et à la durée  $\tau$  du trajet par la relation :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\tau}.$$

L'extrapolation de  $D$  vers 1 350° K, d'après l'énergie d'activation

donnée ci-dessus, donne une valeur d'environ  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec. Aux pressions moyennes utilisées dans nos expériences de combustion, le temps qui sépare deux impacts de molécules d'oxygène sur un atome de carbone est de l'ordre de quelques millièmes de seconde. On déduit du coefficient de diffusion que le trajet accompli pendant ce temps par un atome de carbone est de l'ordre d'une dizaine d'angströms. Il serait illusoire de considérer ces valeurs comme autre chose qu'un ordre de grandeur, mais il est assez remarquable que ce résultat ne soit pas incompatible avec ce que l'on pouvait raisonnablement attendre.

**Influence de la pression.** — L'influence de la pression sur la vitesse de réaction à l'état stationnaire est aussi explicable par sa seule action sur l'activité de la surface. Au-dessus de 1 900° K et au-dessous de 1 200° K (au moins au delà d'une certaine pression),  $F$  est constant en fonction de la pression et par conséquent la réaction est d'ordre un ; mais on a vu aussi que même aux températures intermédiaires où  $F$  varie avec la pression, les expériences d'hystérèse prouvent que l'ordre de l'acte chimique élémentaire reste égal à un (cf. p. 929). La pression n'agit donc pas directement sur l'acte élémentaire de la réaction, mais indirectement, en modifiant l'activité de la surface.

En effet, lorsque la réaction se poursuit en régime stable, la concentration superficielle stationnaire en atomes actifs résulte d'un équilibre entre leur vitesse d'apparition, sous l'influence de l'attaque de la surface par l'oxygène, et leur vitesse de disparition, par réorganisation thermique et combustion.

Au-dessus de 1 900° K, les atomes actifs créés disparaissent rapidement avant d'avoir l'occasion de réagir avec une molécule d'oxygène, même aux pressions les plus élevées. La combustion ne peut donc provoquer un accroissement avec la pression de l'activité de la surface. Celle-ci reste petite et constante, et par conséquent il n'y a pas d'hystérèse par rapport à la pression.

Le phénomène inverse a lieu au-dessous de 1 200° K. La vitesse de disparition des centres est alors très petite par rapport à leur vitesse d'apparition. La surface se « sature » en atomes actifs même aux plus faibles pressions utilisées. Sa réactivité est de nouveau constante et il ne peut ainsi y avoir d'hystérèse.

Dans le domaine intermédiaire de température, la durée de vie propre des atomes actifs et le temps qui sépare les impacts des molécules d'oxygène sont comparables, et la concentration stationnaire en atomes actifs devient sensible à une variation de leur vitesse de disparition sous l'influence de la température, ou de leur vitesse d'apparition sous l'influence de la pression.

Cette théorie permet d'expliquer l'hystérèse et l'allure des courbes de  $F$  à l'état stationnaire en fonction de la pression d'oxygène (fig. 5)

qui, d'après ce qui précède, représentent en réalité la variation de la concentration stationnaire en atomes actifs en fonction de la pression. On a vu cependant précédemment que l'équation exacte de ces courbes n'a pu être déterminée à partir d'hypothèses simples. Il serait nécessaire de connaître l'ordre de la vitesse d'apparition des centres par rapport à la pression d'oxygène, autrement dit de savoir combien d'atomes actifs apparaissent par atome de carbone enlevé, ainsi que l'ordre de leur vitesse de disparition en fonction de leur concentration sur la surface. On peut d'ailleurs admettre que cet ordre varie avec la concentration, étant voisin de un pour de faibles concentrations et augmentant jusqu'à atteindre un ordre supérieur à un, peut-être deux, lorsque la surface tend vers la saturation en atomes actifs, ceux-ci se recombinaient entre eux pour reformer des hexagones graphitiques.

Les courbes montrent en effet que la vitesse de réorganisation augmente avec la concentration en atomes actifs, la pente de ces courbes décroissant continuellement quand la pression augmente.

Au-dessous de  $1400^{\circ}\text{K}$ , où la vitesse de disparition des centres devient petite par rapport à leur vitesse d'apparition,  $F$  croît initialement très vite avec la pression, mais atteint rapidement une valeur limite que nous interprétons comme une saturation de la surface en atomes actifs. Cette limite n'est pas atteinte au-dessus de  $1400^{\circ}\text{K}$  pour les pressions qui ont été utilisées, mais le mécanisme proposé explique aisément que la saturation sera atteinte pour une pression d'autant plus faible que la température sera plus basse, comme le montre le réseau des courbes de la figure 5.

On peut prévoir, pour les mêmes raisons, que le maximum de vitesse en fonction de la température se déplacera vers les hautes températures pour des pressions plus élevées; il correspondra de plus à une vitesse plus grande, car pour une même activité de la surface (saturation en atomes actifs), la constante de vitesse de l'acte élémentaire ( $f$ ) aura augmenté avec la température. L'inverse aura lieu pour des pressions plus basses. Ces prévisions sont confirmées par les expériences de Audubert et Busso (1) sur la combustion de bâtonnets de graphite sous une pression d'air de 20 mm Hg (donc une pression d'oxygène plusieurs milliers de fois plus grande que celles utilisées par nous), et qui montrent un maximum de vitesse de combustion à  $1825^{\circ}\text{K}$  (au lieu de  $1400^{\circ}\text{K}$  dans les conditions utilisées dans notre travail). On observe inversement dans nos expériences (fig. 5) que sous une pression d'oxygène de  $2 \cdot 10^{-4}$  mm Hg, la vitesse de combustion est plus grande à  $1200^{\circ}\text{K}$  qu'à  $1300^{\circ}\text{K}$ .

**Le facteur stérique de la réaction.** — Le rendement global des chocs, qui atteint à haute température une limite d'environ  $5 \cdot 10^{-4}$  montre clairement qu'il n'y qu'une petite fraction de la surface qui



participe à la réaction. Il est évidemment du plus haut intérêt de déterminer de façon approximative, mais sûre, la valeur de cette fraction. Les courbes de variation respective de  $f$  et  $s$  (fig. 17) ne permettent cependant cette détermination que moyennant certaines hypothèses.

Rien en effet ne permet d'affirmer qu'au-dessous de 1 200° K, toute la surface participe à la réaction ( $s=1$ ), autrement dit que le rendement global  $F=2 \cdot 10^{-3}$ , à cette température signifie que 1 choc sur 12 500 (en tenant compte du facteur de rugosité) soit efficace sur un atome *quelconque* de la surface. Il est possible que seulement une fraction de la surface participe à la réaction dès cette température, les courbes de  $f$ ,  $f_{1\ 200}$  et  $s/s_{1\ 200}$  représentant seulement les variations *relatives* de ces facteurs sur cette fraction active de la surface.

On ne peut donc déterminer ces facteurs qu'en attribuant une valeur hypothétique à l'un d'eux.

La façon la plus simple d'y parvenir est de discuter la signification de la valeur limite atteinte par  $F$  à haute température dans les expériences d'hystérèse, et voisine de  $10^{-2}$ .

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait admettre logiquement que le rendement des chocs élémentaires approchait de un à très haute température. Si l'on admet qu'à 1 200° K la fraction de la surface qui participe à la réaction est saturée d'atomes actifs, elle représente un centième de l'aire géométrique et donc  $4 \cdot 10^{-4}$  de l'aire réelle.

Cette évaluation, très imprécise en elle-même, peut de plus être entachée d'une erreur fondamentale due à l'influence du coefficient d'accommodation.

On peut reprendre l'évaluation précédente en admettant comme cas limite qu'à 1 200° K la surface entière soit saturée d'atomes actifs, mais que seules les molécules d'oxygène préchauffées puissent réagir avec eux. Le facteur  $10^{-2}$  représenterait la proportion des molécules qui pénètrent dans les pores et s'y accommodent suffisamment pour réagir. Ce cas limite n'est pas réalisé étant donné le rôle secondaire que l'on a dû attribuer au coefficient d'accommodation (\*). On peut cependant en déduire que la fraction de  $4 \cdot 10^{-4}$  de l'aire participant à la réaction représente une valeur minimum.

Il est encore impossible d'attribuer une position définie dans le réseau du carbone aux atomes constituant la partie active de la surface. On a depuis longtemps attribué pour des raisons énergétiques un rôle privilégié aux atomes constituant les bords des plans hexa-

---

(\*) On voit l'intérêt que présenterait pour lever cette incertitude d'étudier l'influence du préchauffage de l'oxygène.



gonaux, comme l'ont fait en particulier Eucken (13) et Ruff (47), ainsi que d'autre part Herzberg, Herzfeld et Teller (24) pour le mécanisme de la vaporisation. On ne possède malheureusement aucune donnée expérimentale sur ce point, et nous ne pensons pas que les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail puissent en fournir. Des données utiles seraient obtenues en mesurant, sur un échantillon de carbone (si possible de dimensions de cristallites connues), la quantité d'oxygène qu'il est susceptible de chimisorber à différentes températures beaucoup plus basses, et son aire totale par une méthode d'adsorption (B.E.T. ou analogue). Enfin le microscope à projection électronique de E. W. Müller devrait procurer dans ce domaine un moyen d'investigation puissant. Nous avons projeté son utilisation, qui vient d'être entreprise tout récemment dans un autre laboratoire (28).

**Comparaison avec les vitesses de combustion dans d'autres conditions de température et de pression.** — Il est intéressant de comparer les vitesses obtenues par la méthode des filaments à celles qui sont obtenues dans les conditions plus usuelles de combustion. La fraction de l'aire totale qui est accessible à l'oxygène, et la pression partielle de l'oxygène au voisinage immédiat de la surface qui se consume, données essentielles nécessaires à la comparaison, sont malheureusement difficiles à obtenir expérimentalement.

Les carbones utilisés sont en effet tous poreux. On peut admettre malgré cela qu'à haute température l'oxygène est assez rapidement transformé en produits lors de son cheminement dans les pores pour que la combustion n'intéresse guère plus que la surface externe. Mais la vitesse de combustion étant grande, la pression partielle de l'oxygène au voisinage de la surface peut être beaucoup plus faible que celle qu'on mesure dans le gaz environnant, et être déterminée par la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers les produits de réaction (ainsi que l'azote dans le cas de combustions dans l'air).

L'influence de la diffusion est probablement suffisamment éliminée dans les expériences de Smith et Gudmundsen (50), qui ont mesuré la vitesse de combustion de sphères de carbone dans un courant rapide d'air au voisinage de la pression atmosphérique. Eucken (14) et Strickland-Constable (54) ont fait remarquer en effet que la vitesse obtenue par ces auteurs vers  $1800^{\circ}\text{K}$  est de l'ordre de grandeur de celle qui est mesurée par la méthode des filaments sous basse pression.

Les expériences plus récentes de Audubert et Busso (1) sous 20 mm Hg d'air donnent une vitesse maximum de combustion correspondant à un rendement de chocs d'environ  $3.10^{-2}$  à  $1825^{\circ}\text{K}$ . Cette valeur est notablement plus grande que celle que nous avons mesurée sous basse pression, mais ce fait est en accord avec le méca-

nisme que nous avons proposé qui prévoit une élévation du maximum de vitesse et son déplacement vers les hautes températures avec l'augmentation de la pression.

On peut enfin comparer les vitesses observées à des températures beaucoup plus basses par d'autres auteurs, aux rendements de chocs obtenus dans notre travail en rapportant évidemment ceux-ci au centimètre carré d'aire réelle mesurée par adsorption, et en employant, pour l'extrapolation vers les plus basses températures, un coefficient thermique d'environ 40 kcal. Les travaux expérimentaux dans ces conditions comportant des mesures d'aire sont malheureusement très peu nombreux. D'autre part deux difficultés principales s'ajoutent pour effectuer la comparaison : la vitesse de combustion étant très lente, l'oxygène pénètre profondément dans les pores ; les résultats de Letort et Magrone (33) montrent que la combustion interne joue alors un rôle considérable ; son influence est si complexe que là encore on ne peut déterminer avec certitude la fraction de l'aire totale qui est accessible à l'oxygène. De plus, à ces températures (vers 500°-600° C) une fraction importante de la surface est occupée par de l'oxygène chimisorbé ; il en résulte que l'ordre est plus petit que un, et varie probablement avec la pression et la température.

Les comparaisons dans ces conditions n'ont donc qu'une valeur très limitée. Letort et Magrone (33) trouvent une vitesse de combustion de grains de graphite Acheson, à 609° C dans l'air à la pression atmosphérique, correspondant à un rendement de chocs (en admettant l'ordre un) 70 fois plus petit que donne l'extrapolation de nos résultats concernant les filaments non graphitisés. En tenant compte du rapport de vitesse observé entre les filaments non graphitisés et graphitisés, le rapport des vitesses comparées reste de 10. Le rapport est même encore plus grand avec la vitesse mesurée par Gulbransen (21) pour du graphite Acheson à 500° C sous 76 mm Hg d'oxygène. Les causes de ces divergences doivent être recherchées principalement dans les raisons exposées ci-dessus.

Cependant des mesures récentes effectuées dans ce laboratoire par L. Bonnetain sur du graphite Acheson, à 603° C et sous une pression d'oxygène de  $8 \cdot 10^{-3}$  mm Hg (avec un ordre mesuré égal à 0,6), donnent une vitesse de combustion de l'ordre de grandeur de la vitesse donnée par la méthode des filaments extrapolée pour cette température.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail diffèrent entièrement, sur certaines données fondamentales de la réaction, de ceux obtenus précédemment par L. Meyer dans des conditions analogues.

Les variations de la vitesse de combustion en fonction de la pression et de la température présentent des effets d'hystérèse extrêmement marqués, c'est-à-dire que les vitesses initiales dépendent à un très haut degré des conditions de combustion immédiatement précédentes. L'étude expérimentale détaillée des effets d'hystérèse a fourni les données fondamentales du mécanisme proposé. Celui-ci diffère entièrement de l'interprétation proposée par L. Meyer, et en particulier ne fait intervenir qu'un seul mécanisme élémentaire.

La vitesse globale de la réaction (donnée par le rendement de chocs mesuré  $F$ ) est le produit du rendement de chocs  $f$  de l'acte élémentaire par la fraction  $s$  de la surface qui participe à la réaction; les expériences d'hystérèse par rapport à la température ont permis de dissocier les variations relatives (de sens opposé) de ces deux facteurs fondamentaux.

L'étude de l'influence de l'oxygène sur l'émission thermoélectronique du carbone montre qu'il n'y a pas formation de film chimisorbé d'oxygène dans les conditions de pression et de température utilisées, contrairement à ce que Langmuir avait admis antérieurement. Les mesures d'aire des filaments par adsorption d'éthylène à basse température montrent d'autre part que les variations de  $s$  ne sont pas dues à des changements de l'aire totale exposée à la réaction.

Nous concluons que la diminution de l'activité de la surface avec l'élévation de température est provoquée par une réorganisation thermique superficielle du réseau cristallin, dont la vitesse augmente avec la température. La réorganisation thermique pure est d'autre part mise en évidence par l'influence du seul chauffage du filament sous vide (donc sans combustion) qui diminue notablement l'activité de sa surface.

L'attaque de la surface par l'oxygène provoque l'apparition d'atomes de carbone moins liés au réseau et propres à réagir. Deux possibilités sont offertes à un atome actif ainsi créé: réagir lors de l'impact d'une molécule d'oxygène, ou se « désactiver » en retrouvant, par migration superficielle, une position plus stable dans le réseau. Les deux facteurs essentiels de la vitesse sont donc la durée séparant les impacts consécutifs de deux molécules d'oxygène sur un atome de carbone et la durée de vie propre d'un atome actif.

Au-dessous de  $1\,200^\circ\text{K}$ , la vitesse de réorganisation de la surface est pratiquement nulle. La surface (ou plus probablement une fraction de celle-ci, peut être la fraction que représentent les atomes de bordure des hexagones graphitiques) est saturée d'atomes en position propre à réagir. L'activité de la surface est alors constante, et la vitesse varie avec la température suivant le coefficient thermique de l'acte élémentaire (loi d'Arrhenius).

Au-dessus de  $1\,900^\circ\text{K}$ , la vitesse de réorganisation des atomes actifs est grande par rapport à leur vitesse d'apparition sous l'influence de

la combustion; la fraction de surface active reste donc constante, et elle est représentée par des centres existant dans la structure originelle de la surface du carbone. Le rendement de chocs de l'acte élémentaire d'autre part a une valeur constante et très grande, probablement voisine de un. Il en résulte que la vitesse de réaction est indépendante de la température. Elle a lieu avec une vitesse très grande sur une très petite fraction de la surface.

La cinétique de la réaction à l'état stationnaire dans le domaine intermédiaire 1 200°-1 900° K, en fonction de la pression et de la température, est expliquée par les variations *concomitantes* de la vitesse de l'acte élémentaire et de la concentration en atomes actifs sur la surface. Les effets d'hystérèse sont expliqués par les variations *indépendantes* de ces facteurs.

..

Le mécanisme proposé a l'avantage d'expliquer la cinétique si particulière de l'oxydation du carbone à hautes températures et basses pressions en partant d'hypothèses simples et par un mécanisme unique.

A l'appui de cette interprétation sont venus s'ajouter les résultats obtenus ultérieurement dans ce laboratoire par F. Boulangier, concernant l'oxydation du carbone par le gaz carbonique et la vapeur d'eau dans les mêmes conditions expérimentales. Les cinétiques des trois réactions présentent des similitudes frappantes, telles que l'existence d'un maximum de vitesse en fonction de la température, et des effets d'hystérèse analogues, montrant que les facteurs déterminants de la cinétique sont les mêmes.

## RÉFÉRENCES

1. AUDUBERT (R.) et BUSO (R. H.). — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 331.
2. BOERSCH (H.) et MEYER (L.). — *Z. phys. Chem.*, 1935, B **29**, 59.
3. BONNETAIN (L.), DUVAL (X.) et LETORT (M.). — *Compt. Rend.*, 1952, **234**, 1363.
4. BOULANGIER (F.). — *Thèse*, Nancy, à paraître prochainement.
5. CHUPKA (W. A.) et INGRAM (M. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 371.
6. DALTON (R. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2366.
7. DEININGER (F.). — *Ann. Physik*, 1908, **25**, 285.
8. DOEHAERD (T.), GOLDFINGER (P.) et WAELEBROECK (F.). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 757.
9. DUSHMAN (S.). — *Rev. Mod. Physics*, 1930, **2**, 381.
10. DUVAL (X.). — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 296.
11. DUVAL (X.). — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 339.
12. DUVAL (X.). — *Compt. Rend.*, 1952, **234**, 208.
13. EUCKEN (A.). — *Z. angew. Chem.*, 1930, **43**, 986.
14. EUCKEN (A.). — *Lehrbuch der chemischen Physik*, II, Leipzig, 1944, 1473.



15. FARBER (M.) et DARNELL (A. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3941.
16. FELDMAN (M. H.), GOEDDEL (W. V.), DIENES (G. J.) et GOSSEN (M.). — *J. Appl. Physics*, 1952, **23**, 1200.
17. FOWLER (R. H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **122**, 36.
18. FRANKLIN (R. E.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **209**, 196.
19. GIBSON (J.), HOLOHAN (M.) et RILEY (H. L.). — *J. Chem. Soc.*, 1946, 458.
20. GLOCKLER (G.) et SAUSVILLE (J. W.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **95**, 292.
21. GULBRANSEN (E. A.) et ANDREW (K. F.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1039.
22. *Handbuch der Experimentalphysik*, XI, 3 teil, Elektrische Beleuchtung, Leipzig, 1931.
23. *Handbuch der Experimentalphysik*, XIII, 2 teil, Glühelktroden, Leipzig, 1928.
24. HERZBERG (G.), HERZFELD (K. F.) et TELLER (E.). — *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 325.
25. HOFMANN (U.) et WILM (D.). — *Z. Elektrochem.*, 1936, **42**, 504.
26. JOHNSON (M. C.) et VICK (F. A.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **158**, 55.
27. KINGDON (K. H.). — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 510.
28. KLEIN (R.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1177.
29. LANGMUIR (I.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 1139.
30. LANGMUIR (I.). — *Phys. Rev.*, 1913, **2**, 329, 450.
31. LANGMUIR (I.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1916, **29**, 125.
32. LESTER (H.). — *Phil. Mag.*, 1916, **31**, 197.
33. LETORT (M.) et MAGRONE (R.). — *Chem. Eng. Sc.*, 1953, **2**, 233.  
MAGRONE (R.). — *Thèse*, Nancy, 1954.
34. MARSHALL (A. L.) et NORTON (F. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2166.
35. MEYER (L.). — *Z. phys. Chem.*, 1932, B **17**, 385.
36. MEYER (L.) et MARTIN (H.). — *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 136.
37. MEYER (L.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 1056.
38. MEYER (L.). — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 328.
39. NISHIJAMA (Z.). — *Z. f. Physik*, 1931, **71**, 600.
40. PIRANI (M.) et FEHSE (W.). — *Z. Elektrochem.*, 1923, **29**, 168.
41. POLLEY (M. H.), SCHAEFFER (W. D.) et SMITH (W. R.). — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 469.  
SOUNY (P.). — *Thèse* Nancy, 1955.
42. PRESCOTT (C. H.) et HINCKE (W. B.). — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 130.
43. PRESCOTT (C. H.) et MORRISON (J.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1939, **10**, 36.
44. REIMANN (A. L.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1938, **50**, 496.
45. RHEAD (T. F. E.) et WHEELER (R. V.). — *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 846;  
1913, **103**, 461, 1210.
46. RICHARDSON (O. W.). — *The Emission of Electricity from Hot Bodies*, London, 1921.
47. RUFF (O.). — *Z. Elektrochem.*, 1938, **44**, 333.
48. SIHVONEN (V.). — *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 806.
49. SIHVONEN (V.). — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 456.
50. SMITH (D. F.) et GUDMUNDSEN (A.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 277.
51. STRANSKI (I. N.) et WOLFF (G.). — *Research*, 1951, **4**, 15.
52. STRICKLAND-CONSTABLE (R. F.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 333.
53. STRICKLAND-CONSTABLE (R. F.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 769.
54. STRICKLAND-CONSTABLE (R. F.). — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 346.
55. WOOTEN (L. A.) et BROWN (C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 113.
56. WRIGHT (R. H.) et MARSHALL (M. J.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1928, **54**, 149.



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHOSPHATES DE BARYUM ET DE CALCIUM (\*)

Par ANDRÉ ARTUR

Les phosphates alcalino-terreux et plus particulièrement les phosphates de calcium, ont fait l'objet d'innombrables travaux. Le sujet est cependant loin d'être épuisé et tandis que le diagramme d'équilibre  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  n'avait été établi jusqu'ici que partiellement, les conclusions des diverses recherches entreprises sur le système  $P_2O_5 - OCa - OH_2$ , étaient en désaccord en ce qui concerne le domaine basique : c'est ainsi que l'existence du phosphate tricalcique en tant que phase en équilibre admise par les uns, était niée par d'autres.

Dans ces conditions, on pouvait se demander si une étude méthodique comparable à celle effectuée par le Professeur Guérin sur les arsénates de calcium ne serait pas susceptible dans le cas des phosphates de lever ces indéterminations.

Les travaux effectués par divers auteurs ayant mis en lumière les difficultés qui se présenteraient au cours de ce travail, il nous a paru intéressant de nous initier aux techniques qu'il nous faudrait appliquer, par une étude apparaissant plus simple *a priori* : celle des phosphates de baryum.

L'examen complet du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  en conduisant à des résultats intéressants par eux-mêmes devait effectivement nous permettre d'aborder plus aisément l'étude du système  $P_2O_5 - OCa - OH_2$ .

Comme nous l'avions prévu, celle-ci s'est avérée extrêmement délicate. Après avoir mis au point des techniques analytiques à la fois sûres et rapides, nous avons constaté que la lenteur avec laquelle les équilibres s'établissaient et l'importance du rôle des phénomènes d'adsorption ne permettaient pas de transposer à cet examen les méthodes employées pour le système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$ .

Une étude précise de l'hydrolyse du phosphate bicalcique à diverses températures et de l'hydroxyapatite, confirmée par l'examen des spectres de rayons X des divers produits préparés nous a permis, en

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy le 12 mai 1954 pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs, de conclure à la non-existence du phosphate tricalcique en tant que constituant du système  $P_2O_5 - OCa - OH_2$ .

Il nous a paru intéressant de compléter ce travail par un examen de l'action de la chaleur sur les divers phosphates caractérisés, seules quelques observations incomplètes ayant été faites jusqu'ici sur ce sujet.

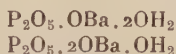
## PREMIÈRE PARTIE

### PHOSPHATES DE BARYUM

A notre connaissance, seuls Tartar et Lorah (1) ont entrepris l'étude méthodique du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$ . Ces auteurs, qui opéraient à 25°, se sont toutefois limités à l'examen du domaine du diagramme correspondant à des solutions dont les teneurs en OBa et  $P_2O_5$  étaient comprises entre les valeurs suivantes :

OBa . . .	2	p. 100	et	0,85	p. 100
$P_2O_5$ . . .	2,96	»	et	53,79	»

Tartar et Lorah, qui avaient été ainsi amenés à caractériser les sels :



n'ont pas examiné le domaine très acide et le domaine basique. Or, cette dernière partie du diagramme apparaissait d'autant plus intéressante à connaître qu'une certaine incertitude régnait quant à l'existence de sels basiques, dont la composition présente un excès de baryte par rapport à celle du phosphate tribarytique. C'est ainsi que si Berthelot et Louguinine (2) et Blarez (3) signalent l'existence de composés plus basiques que le phosphate tribarytique et que Woyczinski (4) prétend avoir préparé le phosphate tétrabarytique  $(PO_4)_2Ba_3 \cdot Ba(OH)_2$ , Tartar, Lorah et Wood (5) étudiant l'action de l'eau et des solutions alcalines sur le phosphate tribarytique, ne peuvent mettre en évidence de tels composés.

De même, Sanfourche (6), à propos de la neutralisation de l'acide phosphorique par les hydroxydes alcalino-terreux, constate que, à la différence de ce qui se produit pour la chaux et la strontiane, on ne peut dépasser le stade du phosphate tribarytique. Toutefois, Klément et Dihl (7) signalent l'existence d'une hydroxyapatite  $3(PO_4)_2Ba_3 \cdot Ba(OH)_2$ .

Nous rappellerons tout d'abord les caractéristiques essentielles des systèmes à trois composants indépendants du type  $OMe - AO - OH_2$

(où OMe est un oxyde métallique, AO, un anhydride d'acide). Si nous opérons à température constante (dans le cas présent à 25°) et à pression constante (la pression atmosphérique), la variance d'un tel système est donnée par l'application de la règle des phases, la formule se réduisant à  $V = 3 - \varphi$ ,  $\varphi$  étant le nombre de phases.

Dans le cas où un solide de composition déterminée est en équilibre avec une solution, la composition de cette solution peut donc ne pas être constante.

Si un deuxième sel est présent, une troisième phase apparaît et de ce fait l'équilibre devient invariant, la composition de la solution est fixée et caractérise le *point de transition* entre les deux sels à la pression et à la température considérées.

Dans le cas de la formation de solutions solides entre deux corps de fond déterminés, le solide constituant une phase unique, les compositions stœchiométriques du liquide et du précipité peuvent varier simultanément.

Tout ensemble obtenu à partir des trois constituants indépendants peut être représenté par un point P d'un diagramme triangulaire où nous portons en abscisse le pourcentage d'anhydride et en ordonnée le pourcentage d'oxyde métallique, la longueur  $PH\sqrt{2}$  représentant

évidemment la teneur en eau et les points O, A et M correspondant respectivement à l'eau pure, l'anhydride pur et l'oxyde métallique pur (fig. 1).

Si nous considérons un second ensemble et son point représentatif P', tout mélange de ces deux ensembles aura son point représentatif P'' situé sur la droite PP' et tel que l'on ait  $\frac{PP''}{P'P''} = \frac{m'}{m}$ ,

$m'$  et  $m$  étant les masses des deux ensembles constituant le mélange. En particulier, l'ensemble formé par un sel imprégné de la solution avec laquelle il est en équilibre sera figuré par un point R aligné avec les points S et L,

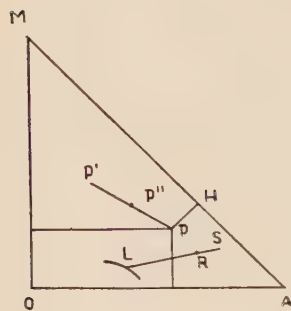


Fig. 1.

représentant les compositions du sel pur et de la solution en équilibre avec celui-ci.

La séparation du précipité et de la solution est souvent difficile ; en effet, l'essorage n'est jamais parfait et les lavages à l'eau peuvent souvent altérer sensiblement la composition des sels hydrolysables. Par ailleurs, l'emploi d'éther anhydre, d'acétone ou d'autres substances analogues, ainsi que les dessiccations, risquent de provoquer des déshydratations, le solide analysé n'étant plus alors réellement celui en équilibre avec les eaux mères.

La représentation triangulaire adoptée, permet cependant d'atteindre indirectement la composition des sels sans les isoler en utilisant la méthode dite « des restes » due à Schreinemackers (8). En effet, si nous analysons différents restes constitués par un même sel imbibé d'eau mère, et diverses solutions en équilibre avec lui, et si nous portons sur le diagramme triangulaire les points  $R_1R_2R_3$ , etc., et  $L_1L_2L_3$ , etc., correspondant respectivement aux restes et aux solutions, les droites  $R_1L_1$ ,  $R_2L_2$ ,  $R_3L_3$ , etc., concourent en un point S caractéristique du sel recherché (fig. 2). Il convient toutefois de remarquer que dans certains cas, l'angle trop aigu sous lequel se coupent les droites solution-reste et l'incertitude due aux erreurs d'analyse ne permettent pas la détermination précise du point de concours.

Dans le diagramme triangulaire, à chaque composé défini correspondent un point S et une courbe C (appelée à tort courbe de solubilité) représentant les compositions des diverses solutions en équilibre.

L'intersection T des deux courbes de solubilité C et C' constitue un *point de transition* représentant la composition unique de la solution en équilibre avec tous les mélanges SS' ( $S''$ ,  $S'''$ , etc.).

Pour réaliser les équilibres, nous avons agité à 25°, toute une série de mélanges préparés à partir d'eau, d'acide phosphorique pur et de baryte hydratée. Nous avons apporté un soin particulier dans le choix des matières premières.

En effet, étant donné la très grande insolubilité du carbonate de baryum et la formation très facile de ce sel par carbonatation des solutions de baryte par le gaz carbonique de l'air, nous avons utilisé de l'eau distillée dégazée par ébullition immédiatement avant son emploi. L'hydroxyde de baryum a été obtenu par dissolution dans l'eau chaude de l'hydroxyde commercial, ébullition et filtration du carbonate de baryum formé et recristallisation de l'hydrate  $(OH)_2Ba.8OH_2$  par refroidissement de la solution maintenue en flacon bouché.

Ces précautions sont essentielles, plus particulièrement pour l'étude du milieu basique où la présence de carbonate de baryum dans la phase solide amènerait des erreurs non négligeables. Un nombre limité de mélanges ont été préparés à partir de phosphates

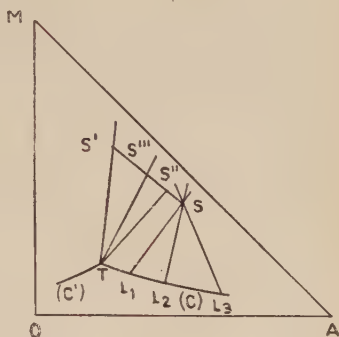


Fig. 2.

de baryum additionnés d'eau, d'acide phosphorique ou d'eau de baryte. Les phosphates de baryum utilisés ont été obtenus par action directe de l'acide sur la base, à l'exclusion de toute méthode de double décomposition, de manière à éviter l'introduction d'ions étrangers au système.

Nous avons utilisé dans le domaine acide des flacons en verre Pyrex bouchés émeri, mais dans les domaines neutre et basique ( $pH > 6$ ), nous avons été amenés à n'employer que des flacons en résine synthétique afin d'éviter l'attaque de la silice du verre des récipients par la baryte. Cette attaque, loin d'être négligeable étant donné la durée de l'agitation (dans quelques cas supérieure à un an), peut donner lieu à des interprétations erronées (H. Guérin) (9). Ces flacons étaient fermés par des bouchons de caoutchouc préalablement privés de soufre par ébullition prolongée dans une solution de soude à 5 p. 100.

Il nous était impossible de contrôler l'établissement de l'équilibre en analysant de loin en loin des échantillons de solide ou de liquide. En effet, la faible capacité des bouteilles utilisées (au plus 350 cm<sup>3</sup>) ne nous permettait pas, sans changer les conditions de la réaction, d'effectuer le prélèvement des quelques 100 cm<sup>3</sup> de solution qui étaient quelquefois nécessaires pour obtenir une bonne précision dans l'analyse de la phase liquide. Nous avons été ainsi amenés à suivre les variations de la conductibilité électrique des solutions décantées, en utilisant une cellule à électrodes de platine.

Dans certains cas, l'étude des valeurs prises par le  $pH$  et sa stabilisation ont constitué également un moyen de contrôle de l'établissement de l'équilibre. Enfin l'observation au microscope polarisant de petits échantillons de la phase solide, s'est avérée également très intéressante et nous a permis de suivre l'évolution des précipités.

Nous avons constaté ainsi que si l'équilibre s'établit assez rapidement en milieu acide (moins d'une semaine), il faut des durées bien supérieures dans le domaine basique où précipitent des composés mal cristallisés favorables aux enrobages et adsorptions. Certains essais ont ainsi été maintenus à l'agitation pendant plus d'un an et il est possible que même dans ces conditions l'on n'ait pas atteint parfaitement l'équilibre.

Le plus souvent, la séparation des phases solide et liquide s'est effectuée commodément par simple filtration sur verre fritté. En milieu basique, toutefois, la présence de phosphates mal cristallisés a nécessité l'emploi de la centrifugation, suivie d'un essorage sur plaque poreuse.

Dans la plupart des cas, l'application de la méthode des restes nous a dispensé de laver les précipités, toutefois un certain nombre d'entre eux ont été lavés à l'éther anhydre et séchés sous vide sulfurique à poids constant.



Nous avons dosé la baryte par gravimétrie du sulfate de baryum. Dans le filtrat, nous précipitions ensuite l'anhydride phosphorique à chaud, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on transformait par calcination en pyrophosphate de magnésium que l'on pesait, cette méthode nous ayant semblé préférable à la détermination volumétrique quant à la précision.

Dans la presque totalité des cas, on a fait deux analyses, tant pour

TABLEAU I

Phases solides	Solution			
	$P_2O_5$ en p. 100	OBa en p. 100	Rapport moléculaire $\frac{OBa}{P_2O_5}$ dans la solution	pH
Phosphate monobarytique .	65,3	0,55	0,0078	—
	56	0,60	0,0099	—
	22,65	10,8	0,441	—
Mélange phosphates mono- et bibarytique . . . .	21,4	11,4	0,493	1
Phosphate bibarytique . .	11,65	6,3	0,500	1,4
	5,3	3,25	0,567	—
	0,019	0,017	0,623	5,7
Mélange phosphates bi- et tribarytique . . . . .	0,0013	0,0047	3,35	7,2
Phosphate tribarytique . .	traces	0,020	—	8
	»	0,018	—	11,5
	»	0,029	—	13
Hydroxyapatite. . . . .	»	0,26	—	—
	»	0,47	—	12,8
	»	2,40	—	13,3
Mélange hydroxyapatite et baryte octohydratée . .	»	3,05	—	—

l'anhydride phosphorique que pour la baryte. Toutefois, les concentrations dans la phase liquide étant extrêmement faibles dans le domaine basique, particulièrement en ce qui concerne l'anhydride phosphorique, nous n'avons pu effectuer qu'une seule détermination en utilisant la totalité de la solution.

Pour la plupart des essais, nous avons mesuré le pH des solutions

à l'aide d'un appareil à électrode de verre, à l'exception toutefois de ceux se rapportant aux domaines très acide et très basique, où cette détermination ne présente plus un très grand intérêt.

Il nous a également semblé intéressant de mesurer les densités des solutions particulièrement en milieu acide où, de l'examen de la courbe de variation de la densité en fonction de la teneur en  $P_2O_5$ , on peut tirer certaines indications sur l'existence possible de sels acides.

De très nombreux essais ont été effectués. Nous en indiquons les résultats principaux dans le tableau I.

Nous avons pu ainsi construire le diagramme d'équilibre du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  (voir fig. 3) et caractériser les quatre sels suivants (H. Guérin et A. Artur (10)) :

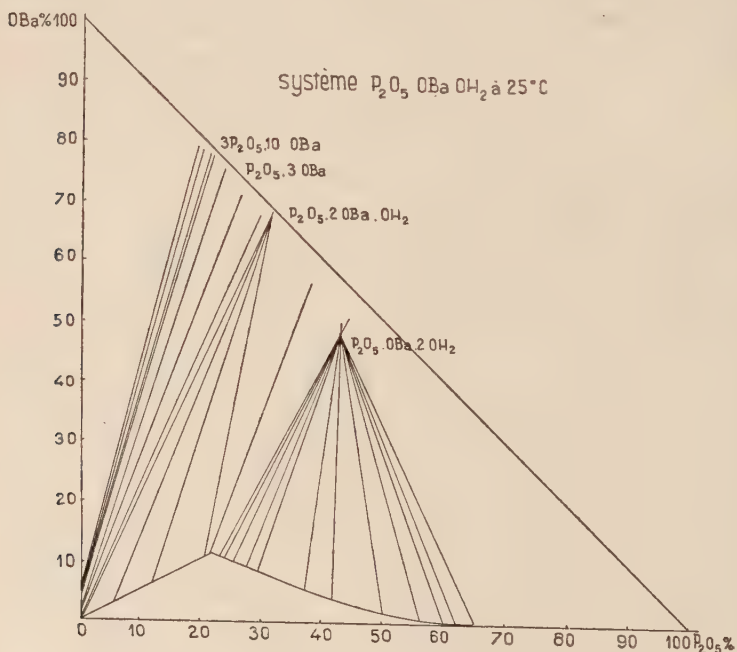
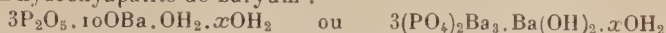


Fig. 3.

- Le phosphate monobarytique :  
 $P_2O_5 \cdot OBa \cdot 2OH_2$  ou  $(PO_4H_2)_2Ba$ .
- Le phosphate bibarytique :  
 $P_2O_5 \cdot 2OBa \cdot OH_2$  ou  $PO_4HBa$ .
- Le phosphate tribarytique :  
 $P_2O_5 \cdot 3OBa$  ou  $(PO_4)_2Ba_3$ .

— L'hydroxyapatite de baryum :



que nous avons étudiés.

Nous donnons ci-après la courbe de variation de la densité des solutions en fonction de la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

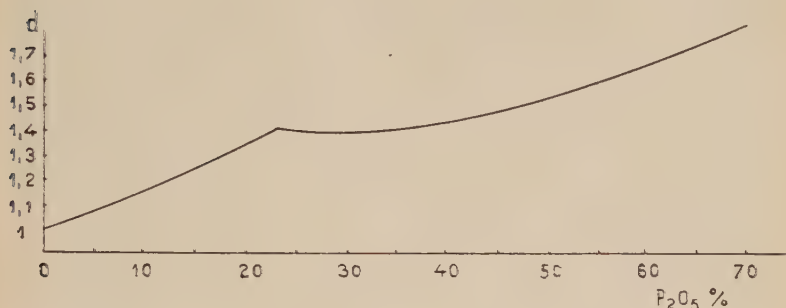


Fig. 4.

On constate la présence d'un point anguleux correspondant approximativement à une concentration de 22 p. 100 en anhydride phosphorique caractéristique du point de transition phosphate monobarytique-phosphate bibarytique. Dans le domaine de concentrations supérieures, il n'existe pas d'autre accident pouvant laisser prévoir l'existence d'un sel acide.

Ces résultats nous conduisent à considérer que le phosphate de baryum le plus acide caractérisé à 25° est le phosphate monobarytique. En accord avec Tartar et Lorah (1), les déterminations graphiques conduisent à le considérer comme un sel anhydre de formule  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot 2\text{OH}_2$  ou  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba}$ , alors que Stocklasa (11) admettait l'existence d'un hydrate  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$  analogue au sel de calcium correspondant  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca} \cdot \text{OH}_2$ .

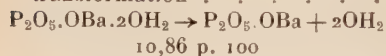
Ce résultat correspond bien avec celui fourni par l'analyse du sel pur obtenu par lavage à l'éther ou à l'acétone rigoureusement anhydres, du sel brut souillé de solution mère. Cette opération est d'ailleurs fort longue et délicate et le sel retient toujours un petit excès d'acide. Par ailleurs, la dessiccation sous vide sulfurique n'est jamais parfaite.

Nous donnons ci-après quelques résultats d'analyses sur divers échantillons ainsi traités :

	Théorique	Essai I	Essai II	Essai III	Essai IV
$P_2O_5$ . .	42,85	42,35	42,7	42,85	42,3
OBa . .	46,30	45,5	44,6	45,35	45,4
$OH_2$ . .	10,85	12,15	12,6	11,8	12,3
OBa					
$\frac{P_2O_5}{P_2O_5}$ . .	1	0,995	0,966	0,982	0,994

Nous avons soumis des échantillons de phosphate monobarytique lavés soigneusement à l'éther et séchés sous vide sulfurique à poids constant, à des calcinations en creuset de porcelaine sur un bec Meker. On obtient finalement un solide partiellement fondu sous forme d'un verre transparent qui est du métaphosphate de baryum. Nous indiquons ci-dessous les pertes de poids de différents échantillons :

Perte au feu théorique selon la transformation . . . . .



Echantillons		
I	II	III
10,91 p. 100	10,98 p. 100	10,80 p. 100

Le phosphate monobarytique cristallise en belles tables présentant une extinction droite (voir cliché fig. 5).

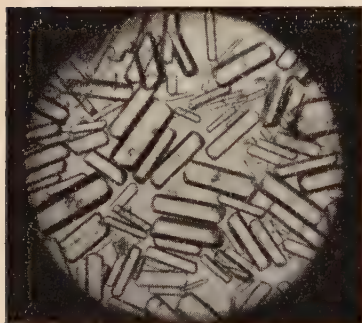


Fig. 5.

Cliché de phosphate monobarytique

Le domaine de stabilité trouvé s'étend de  $P_2O_5$  : 65,3 p. 100 et OBa : 0,55 p. 100 à  $P_2O_5$  : 21,4 p. 100 et OBa : 11,4 p. 100.

Ainsi que l'avaient indiqué Joly (12) et Pallu (13), ce sel s'hydrolyse très facilement en donnant du phosphate bibarytique. En effet, si l'on agite un échantillon avec de l'eau bouillie que l'on renouvelle jusqu'à obtention d'un pH constant (7,8), on constate que le corps de fond obtenu est bien du phosphate

bibarytique  $\left(\frac{OBa}{P_2O_5} = 2,003\right)$ . La solution renferme alors :

$$OBa : 0,0039 \text{ p. 100} \quad P_2O_5 : 0,0020 \text{ p. 100} \quad \left(\frac{OBa}{P_2O_5} \neq 1,8\right).$$

La valeur du pH (7,8) correspond bien d'ailleurs à celles trouvées pour les solutions en équilibre avec le phosphate bibarytique. Le rapport  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  devrait être égal à 2 mais la précision des analyses ne

permet pas d'affirmer strictement  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1,8$ , car les quantités de sulfate de baryum et de pyrophosphate de magnésium pesées sont très faibles (de l'ordre de 1 mg). Il n'y a pas d'hydrolyse du phosphate bibarytique formé, d'après l'aspect et l'analyse du solide.

Le phosphate monobarytique présente le phénomène de « pseudo-solubilité » (Benrath) (14). En effet, il donne par hydrolyse du phosphate bibarytique et de l'acide phosphorique qui peut dans certaines conditions de concentration dissoudre le phosphate bibarytique formé. Ce résultat peut être facilement interprété en examinant le diagramme triangulaire du système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OBa} - \text{OH}_2$  (voir fig. 6).

Si nous joignons le point représentatif du phosphate monobarytique à l'origine représentant l'eau pure, un point de cette droite représentera un certain mélange eau-phosphate monobarytique. Si ce point est situé en dessous de la courbe représentant la composition des solutions en

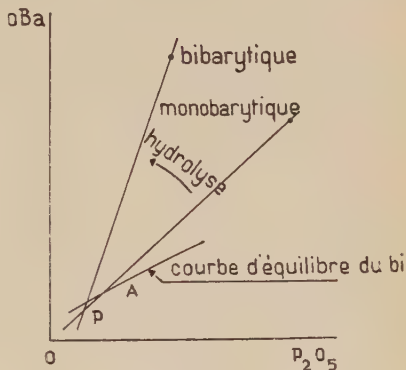


Fig. 6.

équilibre avec le phosphate bibarytique (P), il n'y aura pas de phase précipitée, le phosphate bibarytique formé étant dissous dans l'acide phosphorique libéré. Ainsi, pour tous les mélanges dont la composition est représentée par un point du segment OA, on aura dissolution totale du phosphate monobarytique.

Le phosphate bibarytique anhydre  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{OBa} \cdot \text{OH}_2$  ou  $\text{PO}_4\text{H} \cdot \text{Ba}$  est stable au contact de solutions dont les compositions varient de  $\text{P}_2\text{O}_5$  : 21,4 p. 100 et OBa : 11,4 p. 100 à  $\text{P}_2\text{O}_5$  : 0,0013 p. 100 et OBa : 0,0047 p. 100 ( $\text{pH} \approx 7$ ) (La composition exacte de la solution correspondant au point de transition phosphate bibarytique-phosphate tribarytique est assez mal connue car les analyses portant sur des quantités très faibles d'anhydride phosphorique et de baryte n'offrent plus un grand degré de certitude). Ce sel très peu soluble, cristallise en petites tablettes rhomboédriques.

Nous n'avons pas caractérisé d'hydrate à deux molécules d'eau analogue à la brushite de formule  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{OCa} \cdot 5\text{OH}_2$  ou  $\text{PO}_4\text{H} \cdot \text{Ca} \cdot 2\text{OH}_2$ .

Nous avons pu laver le phosphate bibarytique à l'eau froide et même à l'eau bouillante, sans noter de décomposition.

Par ailleurs, ayant soumis un échantillon de ce sel à l'action pro-



longée de l'eau distillée bouillante et fréquemment renouvelée, nous avons obtenu des solutions dont le  $pH$  était sensiblement constant et voisin de 7,8, tandis que le solide résiduaire caractérisé par un rapport moléculaire  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  voisin de 2,02 présentait au microscope l'aspect du phosphate bibarytique initial. Le liquide renferme approximativement 0,0026 p. 100 de baryte et 0,0013 p. 100 d'anhydride phosphorique avec un rapport  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  voisin de 1,86.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Klement et Dihn (7) et Klement et Trommel (15).

Le phosphate tribarytique existe dans un domaine extrêmement limité défini approximativement par les concentrations suivantes de la phase liquide :

$P_2O_5$ : 0,0013 p. 100	et	$OBa$ : 0,0047 p. 100
$P_2O_5$ : traces	et	$OBa$ : 0,26 »

Ainsi, pour obtenir ce sel, il suffit pratiquement de mélanger baryte et acide phosphorique dans les proportions stœchiométriques convenables.

Ce composé, ainsi que nous l'avons constaté au microscope en étudiant les divers précipités de rapport  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  égal à 3, peut se présenter soit sous forme d'apparence amorphe, soit sous forme de petits cristaux de forme hexagonale sans action sur la lumière polarisée.

Traube (16) a obtenu par saturation de l'acide phosphorique par le carbonate de baryum, une poudre amorphe d'aspect terreux qui, calcinée, donne naissance à des cristaux cubiques qu'il considère comme du phosphate tribarytique.

Ouvrard (17) a préparé par voie ignée un composé bien cristallisé.

Berthelot (18) a obtenu un phosphate cristallisé par double décomposition entre  $PO_4Na_3$  et  $Cl_2Ba$ . En versant la solution de phosphate trisodique dans celle de chlorure de baryum, il obtenait d'abord un composé amorphe formé avec absorption de chaleur suivie d'une lente cristallisation exothermique. En opérant dans l'ordre inverse, il se formait rapidement du phosphate cristallisé. Ce dernier serait non pas du phosphate tribarytique ainsi que le croyait initialement Berthelot, mais un sel double  $PO_4NaBa.9OH_2$  signalé par Joly (19), Villiers (20) et de Schulten (21) qui lui attribue la formule  $PO_4NaBa.10OH_2$ .

Toutefois, Joly (19) et Berthelot (22) constatent qu'il existe cependant un phosphate tribarytique cristallisé que l'on peut préparer par neutralisation de l'acide phosphorique par la baryte.

Nous avons répété les essais de double décomposition de Berthelot, mais n'avons pas constaté de différences notables dans les vitesses de

formation en utilisant l'un ou l'autre des processus. Le sel obtenu présente un aspect cristallin identique à celui du phosphate tribarytique obtenu au cours de l'étude du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$ .

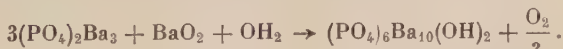
Étant donné les angles très aigus sous lesquels se coupent les droites solution-reste, il n'a pas été possible de déterminer l'hydratation du phosphate tribarytique par la méthode de Schreinemackers. Séché sous vide sulfurique à poids constant, un échantillon soumis à une calcination sur Mekeř a accusé une perte au feu négligeable, ceci nous conduit à considérer le phosphate tribarytique comme vraisemblablement anhydre.

Ce composé peut être lavé à l'eau froide sans décomposition.

En présence de solutions titrant plus de 0,26 p. 100 de baryte et en l'absence de baryte solide, la phase précipitée est constituée par un phosphate basique microcristallin très difficile à séparer par essorage de la solution, et qu'il est plus commode de centrifuger. Le rapport moléculaire  $OBa/P_2O_5$  du solide imprégné d'eau mère est constamment voisin de 3,33, c'est-à-dire correspondant très sensiblement à la formule  $3P_2O_5 \cdot 10OBa \cdot nOH_2$ . Il est à noter que si l'on déduit du pourcentage de baryte trouvé dans le reste, la baryte contenue dans la solution mère, en admettant en première approximation que la proportion de solution mère imprégnant le sel est donnée par le complément à 100 des pourcentages d'anhydride phosphorique et de baryte du solide non essoré, on obtient des rapports moléculaires encore plus voisins de 3,33.

D'autre part, en milieu basique, les équilibres sont très longs à atteindre par suite des phénomènes d'enrobage et d'adsorption favorisée par la faible taille des cristallites et les inerties chimiques sont très grandes, ce qui peut expliquer les écarts constatés.

Ce composé ne semble avoir été jusqu'ici nettement caractérisé que par Klement et Dihn (7) qui, reprenant les essais de Tartar, Lorah et Wood (5) ont obtenu un corps dont le rapport pondéral  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  est très voisin de 1,61. Une synthèse hydrothermale effectuée par ces auteurs en chauffant pendant 6 à 7 heures à 1 000° un mélange d'une molécule de bioxyde de baryum et de trois molécules de phosphate tribarytique en présence de vapeur d'eau, et en refroidissant à 300° dans la vapeur d'eau, se traduit par la réaction suivante :



Ces mêmes auteurs s'appuyant sur des considérations de rayon ionique ont nié l'existence du phosphate tétrabarytique de Woyczinski (4) obtenu par fusion dans une capsule d'argent de 14 g de baryte avec 4 g de soude, suivie d'une addition lente de 5 g de phosphate trisodique. Il s'agirait plus vraisemblablement d'un mélange

de carbonate de baryum formé avec le gaz carbonique de l'air et de phosphate tribarytique. Il est à noter que les résultats obtenus dans l'étude systématique à 25° du diagramme  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  n'ont en rien laissé prévoir l'existence d'un tel composé. Les solides analysés dont les rapports moléculaires  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  sont les plus élevés (3,66 et 3,78), apparaissent clairement au microscope comme formés de baryte octohydratée précipitée, facilement reconnaissable et d'un corps microcristallin qui est de l'hydroxyapatite.

De même que pour le phosphate tribarytique et pour les mêmes raisons, nous n'avons pu déterminer l'hydratation de l'hydroxyapatite par la méthode des restes.

Séché sous vide sulfurique à poids constant, un échantillon de rapport  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  égal à 3,37 soumis à une calcination sur Meker a subi une perte au feu de 2 p. 100.

Par ailleurs des échantillons de trois hydroxyapatites séchées sous vide sulfurique à poids constant, ont été analysés avec les résultats suivants :

	I	II	III
$P_2O_5$ . . .	20,9	21,15	20,4
$OBa$ . . .	72,2	72,1	73,4
$OH_2$ . . .	6,9	6,75	6,2
$\frac{OBa}{P_2O_5}$ . . .	3,20	3,15	3,33

La teneur en eau dans ces conditions semble donc être voisine de 6 à 7 p. 100, ce qui peut sembler en contradiction avec le résultat obtenu par détermination de la perte au feu. Il est vraisemblable que de l'eau doit rester fixée à la température atteinte au Meker (environ 800° à 900°) Ce phénomène a également été constaté pour l'hydroxyapatite de calcium ainsi que nous le verrons plus loin.

D'après les résultats obtenus dans l'étude systématique des solutions en équilibre avec l'hydroxyapatite, on voit qu'à 25°, ce composé devrait être hydrolysable en donnant du phosphate tribarytique et de la baryte libre. En fait, on peut pratiquement laver ce sel sans observer de décomposition appréciable, ceci étant dû certainement à la grande inertie qui existe dans le domaine basique. Blarez (3) signale toutefois que si l'on lave jusqu'à neutralité le précipité obtenu en faisant agir l'eau de baryte sur l'acide phosphorique jusqu'à virage de la phénolphthaleïne, précipité qui accuse un rapport moléculaire  $\frac{OBa}{P_2O_5}$  voisin de 3,45, on obtient alors un composé répondant approximativement à la formule :  $P_2O_5 \cdot 3,2OBa \cdot xOH_2$ . Il est probable que l'hydroxyapatite formée (ayant d'ailleurs adsorbé un excès de baryte) subit alors un début d'hydrolyse.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la stabilité de ce sel en le soumettant à des hydrolyses répétées à 100° en utilisant le processus suivant :

20 g d'hydroxyapatite accusant à l'analyse un rapport  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 3,32, ont été mis en suspension dans 5 l d'eau distillée dégazée par ébullition, le ballon utilisé (voir fig. 7) étant surmonté d'un réfrigérant ascendant suivi d'une colonne garnie de potasse en pastilles, afin d'éviter toute rentrée de gaz carbonique pouvant intervenir en formant du carbonate de baryum très insoluble.

L'ébullition a été maintenue environ deux heures. Après ce temps, on a laissé décanter et transvasé le liquide surnageant au moyen d'un siphon. Une nouvelle addition de 5 l d'eau bouillie dégazée a été faite, suivie d'une nouvelle ébullition et décantation et ainsi de suite.

A chaque transvasement, un échantillon de la solution était prélevé, sur lequel, après refroidissement rapide à 20°, on effectuait une mesure de pH. Nous donnons ci-après les résultats de ces diverses mesures en portant en ordonnée le pH et en abscisse le nombre de lavages (voir fig. 8).

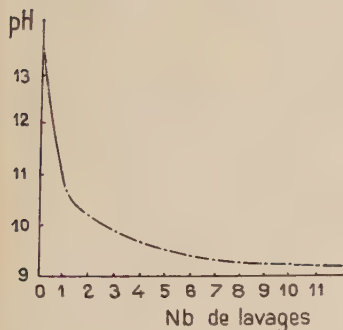


Fig. 8.

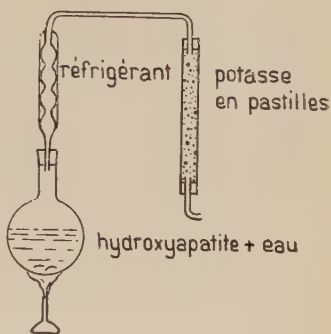


Fig. 7.

Nous avons arrêté ces opérations dès obtention d'un pH sensiblement constant que nous avons trouvé voisin de 9,3.

Alors que l'hydroxyapatite se présente comme un composé microcristallin décantant difficilement des solutions avec lesquelles elle se trouve en équilibre, nous avons constaté que le corps obtenu par ce traitement avait un aspect mieux cristallisé et qu'en particulier, il se sédimentait beaucoup plus facilement. En outre, l'examen microscopique montre la présence de nombreux petits cristaux polarisants caractéristiques du phosphate bibarytique.

L'analyse chimique d'un échantillon montre que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  est tombé de 3,32 à 3,16.

Il y a donc eu hydrolyse partielle de l'hydroxyapatite de départ avec formation de phosphate bibarytique et peut-être de phosphate tribarytique que nous n'avons pu caractériser au microscope.

Il conviendrait de rapprocher de ce fait l'observation que nous avons pu faire lors d'un essai de préparation à 60° de phosphate tribarytique : ayant soumis à l'agitation un mélange de baryte, d'acide phosphorique et d'eau en proportions telles que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  soit égal à 3, nous avons constaté que le précipité formé était du phosphate bibarytique en équilibre avec une solution riche en baryte. Il semble donc que le domaine de stabilité du phosphate bibarytique s'étende d'autant plus vers les régions basiques du diagramme que la température est plus élevée. Le phosphate tribarytique non hydrolysable à froid se transformerait en phosphate bibarytique avec passage de baryte en solution, lorsque la température s'élève.

Ces résultats expliqueraient aussi l'échec des expériences d'hydrolyse à 100° et de traitement par les solutions alcalines, du phosphate tribarytique, entreprises par Tartar, Lorah et Wood (5) et visant à obtenir un phosphate basique.

En effet, ces auteurs n'ont constaté aucune hydrolyse appréciable d'un échantillon de phosphate tribarytique d'ailleurs légèrement souillé de phosphate barytique. Or, d'après ce que nous avons vu, il ne peut y avoir formation d'hydroxyapatite dans ces conditions, celle-ci devant au contraire s'hydrolyser avec libération de baryte, en phosphate tribarytique ou même bibarytique.

Il nous a semblé intéressant de compléter les résultats de l'étude systématique du diagramme  $\text{P}_2\text{O}_5\text{.OBa.OH}_2$  à 25° en traçant la courbe de neutralisation d'une solution de baryte par l'acide phosphorique dilué, à la même température.

Nous avons employé 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de baryte à 0,0324 g par centimètre cube, placée dans un flacon de verre muni d'un bouchon. Nous avons fait couler par petites quantités, de l'ordre de 1/10 de centimètre cube, une solution d'acide phosphorique titrant 0,102 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  par centimètre cube. Après chaque addition, le flacon rebouché était agité énergiquement pour faciliter la réaction, pendant un temps ne dépassant pas deux minutes et le pH était mesuré. On a obtenu alors la courbe suivante (voir fig. 9).

On observe d'abord un long palier voisin de 13,4 correspondant au pH de l'eau de baryte surnageant au-dessus de l'hydroxyapatite formée, le pH de la baryte, base forte, variant peu avec la concentration. La courbe descend ensuite brusquement entre 9 et 10 cm<sup>3</sup> d'acide



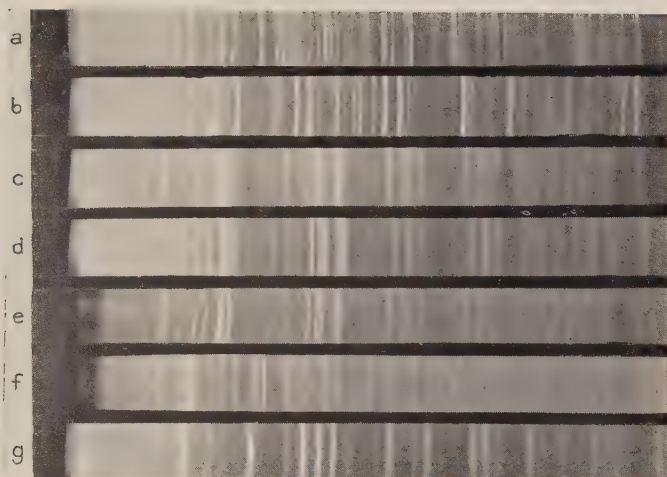


PLANCHE II

- a) Phosphate bibarytique.
- b) Phosphate tribarytique.
- c) Précipité de rapport  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,09$ .
- d) Précipité de rapport  $\frac{\text{OBa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,20$ .
- e) Hydroxyapatite.
- f) La même, carbonatée.
- g)  $\text{Ba}(\text{OH})_{12} \cdot 8\text{OH}_2$ .



phosphorique versé et l'on peut constater que le point d'inflexion se situe vers  $9,7 \text{ cm}^3$ , soit  $0,99 \text{ g}$  d'anhydride phosphorique, ce qui correspond à la quantité nécessaire pour former avec les  $3,24 \text{ g}$  de baryte, du phosphate tribarytique en équilibre avec une solution de très faible teneur en  $\text{OBa}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . De plus, le  $\text{pH}$  au point d'inflexion, voisin de 10 correspond assez bien avec les valeurs trouvées dans le

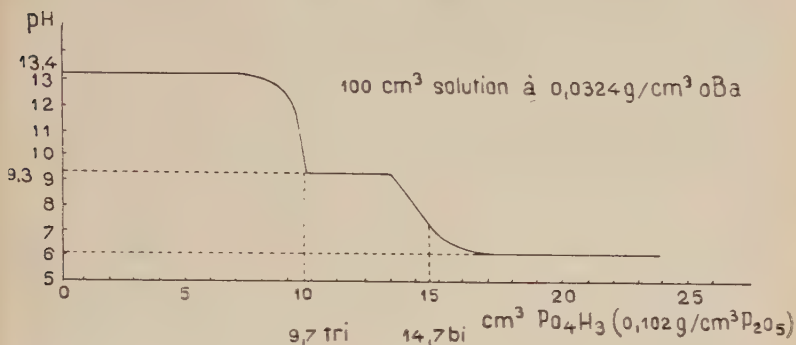


Fig. 9.

domaine d'existence du phosphate tribarytique. On observe ensuite un nouveau palier pour un  $\text{pH}$  égal à 9,3 puis une autre chute plus amortie, où il est plus difficile de localiser l'inflexion dont l'abscisse est voisine de  $14,7 \text{ cm}^3$ , ce qui correspond à la formation quantitative de phosphate bibarytique.

L'étude au microscope polarisant de cristaux prélevés montre qu'il s'agit bien de ce dernier. Au delà, un nouveau palier apparaît pour  $\text{pH}$  6, se situant dans la zone de  $\text{pH}$  des solutions en équilibre avec le phosphate bibarytique. La dilution des solutions employées ne permet évidemment pas de précipiter du phosphate monobarytique.

Il convient toutefois de noter que les résultats ainsi obtenus ne sauraient donner une description rigoureusement quantitative des phénomènes, étant donné qu'il n'est pas sûr que les équilibres soient totalement atteints après chaque addition d'acide phosphorique.

### Spectres de rayons X des produits obtenus en milieux neutre et basique.

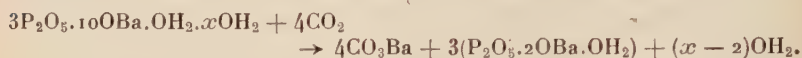
Nous devons à l'extrême obligeance de M. Faivre, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, d'avoir pu faire effectuer quelques spectres X de poudres sur divers corps obtenus au cours de notre étude.

Nous donnons les spectres des composés suivants (Planche II) :

L'examen des spectres confirme l'existence de diagrammes caractéristiques du phosphate bibarytique, du phosphate tribarytique et de

l'hydroxyapatite. En ce qui concerne cette dernière, le spectre ne se présente absolument pas comme une superposition des raies de la baryte et du phosphate tribarytique et il s'agit donc bien d'un composé défini et non d'un mélange.

Un échantillon de cette hydroxyapatite a été placé pendant plusieurs jours sous une cloche, en atmosphère humide et chargée de gaz carbonique. L'examen du spectre (*f*) de cet échantillon montre la très grande différence entre celui-ci et le spectre (*e*) caractéristique de l'hydroxyapatite pure et justifie ainsi les précautions que nous avons prises au cours de cette étude contre l'éventuelle action du gaz carbonique. Dans le spectre de l'hydroxyapatite carbonatée apparaissent nettement les raies du phosphate bibarytique et il y a eu sans doute attaque de l'apatite par l'acide carbonique selon la réaction :



Le précipité de rapport 3,20 possède un spectre ayant la même allure générale que celui de l'hydroxyapatite. On note toutefois une petite variation dans la position des raies. Il faudrait envisager pour ce composé, la possibilité de présenter de légers écarts à la composition stœchiométrique, dus à l'adsorption d'anions phosphoriques ou de cations baryum, selon que le rapport moléculaire est inférieur ou supérieur à 3,33. La structure apatitique étant maintenue, les anions phosphoriques ou les cations baryum pourraient occuper les lacunes de cette structure.

En ce qui concerne le précipité de rapport 3,09, il semble qu'on puisse le considérer comme un mélange d'hydroxyapatite, ayant peut-être adsorbé des ions  $\text{PO}_4^{---}$ , et de phosphate tribarytique amorphe. Un examen attentif du diagramme (*c*) permet en effet d'y retrouver quelques raies du diagramme (*b*) (phosphate tribarytique).

L'examen au microscope de l'échantillon ne nous a pas permis de caractériser les hexagones bien formés du phosphate tribarytique. L'état mal cristallisé de ce dernier, et peut-être aussi le fait qu'il est en très petite quantité, expliqueraient ainsi la faiblesse de ses raies dans le diagramme.

## DEUXIÈME PARTIE

### PHOSPHATES DE CALCIUM

Parmi les phosphates alcalino-terreux, les phosphates de calcium présentent un intérêt particulier dû à ce qu'ils revêtent une importance exceptionnelle tant dans le domaine de la minéralogie (apatites naturelles) que de la biologie (constituants principaux des os).

La fabrication des engrais phosphatés et des superphosphates constitue par ailleurs une des activités essentielles de la grande industrie chimique minérale.

Il ne faut donc pas s'étonner du nombre extrêmement élevé des recherches entreprises en ce domaine.

Le système  $P_2O_5 - OCa - OH_2$  déjà exploré par Cameron et Seidell (23) et Cameron et Bell (24) a été étudié par Bassett en 1908 (25) et 1917 (26) et plus récemment par Kelly, Elmore et Farr (27). La partie acide du diagramme d'équilibre  $P_2O_5 - OCa - OH_2$  est maintenant parfaitement connue et l'on a pu y caractériser quatre sels :

- le phosphate monocalcique anhydre  $(PO_4H_2)_2Ca$ ,
- le phosphate monocalcique monohydraté  $(PO_4H_2)_2Ca.OH_2$ ,
- le phosphate bicalcique anhydre ou monétilite  $PO_4HCa$ ,
- le phosphate bicalcique bihydraté ou brushite  $PO_4HCa.2OH_2$ .

(Pour la suite, et pour plus de commodité, nous écrirons de préférence les formules de ces quatre sels sous la forme dualistique) :

- $P_2O_5.OCa.2OH_2$  phosphate monocalcique anhydre,
- $P_2O_5.OCa.3OH_2$  phosphate monocalcique monohydraté,
- $P_2O_5.2OCa.OH_2$  monétilite,
- $P_2O_5.2OCa.5OH_2$  brushite.

Les compositions des solutions en équilibre avec ces quatre sels et les valeurs des concentrations en anhydride phosphorique et chaux aux points de transition entre les divers domaines ont fait l'objet de déterminations concordantes entre tous les auteurs. En revanche, la plus grande confusion règne encore dans les domaines neutre et basique dont l'étendue sur le diagramme  $P_2O_5 - OCa - OH_2$  est d'ailleurs fort restreinte. On a en effet décrit un nombre considérable de phosphates de calcium situés entre la brushite et la chaux, ces composés ayant été obtenus par les méthodes les plus diverses : action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, hydrolyse du phosphate bicalcique ou d'autres sels, préparations par double décomposition, etc...

C'est ainsi que Buch (28) prétend avoir caractérisé dans une étude de l'hydrolyse du phosphate bicalcique, plusieurs composés dont les rapports moléculaires  $\frac{OCa}{P_2O_5}$  seraient égaux à  $5/2$ ,  $8/3$ ,  $20/7$ , tandis que Joly et Sorel (29) signalent l'existence d'un composé :



Jolibois (30), par mélange rapide de solutions diluées de chaux et d'acide phosphorique obtient le sel  $2P_2O_5.5OCa.10OH_2$  correspondant à l'arséniate  $2As_2O_5.5OCa.10OH_2$  préparé ultérieurement par H. Guérin (31). Le phosphate  $PO_4HCa.(PO_4)_2Ca_3$  que Berzelius (32)



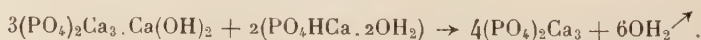
prétend avoir obtenu par neutralisation de solutions acides de phosphate par l'ammoniac, a été récemment signalé par Arnold (33) à la suite d'une étude des diagrammes de rayons X des précipités obtenus dans les milieux neutre et basique.

D'autre part, l'existence d'un sel basique déjà envisagée par Graham (34) est maintenant presque toujours admise et l'hydroxyapatite  $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3.\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtenue par Warrington (35) est considérée par la plupart des auteurs comme un composé bien défini. Il n'en est pas de même en ce qui concerne le phosphate tertiaire que nous avons assez aisément caractérisé dans l'étude du système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ . En effet, bien qu'on ait donné un grand nombre de préparations tendant à fournir un corps dont la composition stœchiométrique soit aussi proche que possible de la formule  $\text{P}_2\text{O}_5.3\text{OCa}.n\text{OH}_2$  (36), l'existence du phosphate tricalcique en tant qu'entité chimique est toujours extrêmement controversée.

Cameron et Bell (24) étudiant les domaines neutre et basique du diagramme  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$  n'ont pu caractériser ce composé et ont fait intervenir la possibilité d'existence de solutions solides entre la chaux et la brushite, le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  du solide précipité variant constamment tandis que la composition de la solution en équilibre n'est pas fixe.

Hodge, Le Fèvre et Bale (37) étudiant un certain nombre d'échantillons de « phosphate tricalcique » et les conditions de précipitation de ce corps à partir de chlorure de calcium et de phosphate disodique, considèrent que le phosphate tertiaire ne serait que l'hydroxyapatite  $3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}_3.\text{Ca}(\text{OH})_2$  ayant adsorbé des anions phosphoriques en plus ou moins grande quantité selon les conditions de préparation et pouvant de plus être souillée de phosphate bicalcique. Le spectre de rayons X des « phosphates précipités » (terme sous lequel on désigne généralement les précipités microcristallins obtenus en milieux neutre ou basique) serait identique à celui d'une apatite. De plus, si l'on calcine le produit à  $900^\circ$ , les ions  $\text{PO}_4^{--}$  adsorbés réagiraient avec l'hydroxyapatite pour donner le phosphate tricalcique  $\beta$  dont l'existence a été confirmée par l'étude du diagramme  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa}$  à haute température par Körber et Trömel (38). On aurait en effet la réaction :

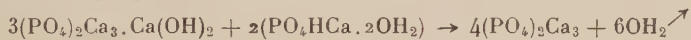
$$3[3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3.\text{Ca}(\text{OH})_2] + 2\text{PO}_4^{--} \rightarrow 10(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3(\beta) + 3\text{OH}_2 \nearrow + 3\text{O}^{--}$$
 complétée également par la réaction :



Si la composition globale du phosphate précipité est voisine de celle du phosphate tricalcique, on aura par calcination formation

presque exclusive de phosphate tricalcique  $\beta$  dont le spectre X est différent de celui de l'apatite. Si, au contraire, il existe un excès de chaux (rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  compris entre 3 et 3,33) on observera le spectre de l'apatite inchangé à côté de celui du phosphate tricalcique  $\beta$  formé au cours du chauffage à  $900^\circ$ . Enfin si cet excès de chaux correspond à la composition de l'hydroxyapatite, après calcination, c'est le spectre de cette dernière qui apparaîtra à l'exclusion de tout autre. D'autres auteurs (Shear et Kramer) (39) considèrent le précipité de « phosphate tricalcique » comme constitué par de la brushite ayant adsorbé de la chaux en quantité plus ou moins grande et dont la composition peut être voisine de celle correspondant au phosphate tertiaire. Ils fondent cette opinion sur des résultats de mesures d'équilibre et des considérations de vitesse de réaction. Shear et Kramer qui étudiaient les phénomènes de précipitation des matières minérales dans l'os en formation, ont donné une interprétation de ce mécanisme sous le nom de « théorie de la calcification primaire ». Leur opinion a été vigoureusement combattue par Melon et Dallemagne (40) et par Dallemagne (41).

Enfin, Hirschmann, Sobel, Kramer et Fankuchen (42) considèrent le phosphate tricalcique comme un mélange d'hydroxyapatite et de brushite en proportions telles que la réaction :



ait lieu à haute température, ce qui justifierait l'obtention du spectre X caractéristique du phosphate tricalcique  $\beta$  lorsque l'on calcine le précipité à  $900^\circ$ .

A toutes ces conceptions qui nient l'existence du phosphate tricalcique, s'opposent les conclusions que Dallemagne, Melon et Brasseur ont tirées de leur étude chimique et optique, complétée par des observations des spectres X des phosphates précipités et des sels minéraux de l'os.

Ces auteurs ont étudié, avant et après calcination, les spectres de rayons X de différents phosphates précipités accusant des rapports atomiques  $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$  variant de 1,87 à 2,42, c'est-à-dire représentant une gamme de produits s'étendant d'un mélange phosphate tricalcique + brushite à une apatite présentant un excès de chaux. Après calcination l'on observe selon le cas les spectres du phosphate tricalcique  $\beta$  et du pyrophosphate  $\beta$ , du phosphate tricalcique  $\beta$  seul ou accompagné du spectre de l'apatite, ou dans le cas de précipités contenant un excès de chaux par rapport à la formule de l'apatite, les spectres de l'apatite et de la chaux superposés.

Ces résultats, ainsi que la mesure des indices de réfraction et les différences de comportement vis-à-vis des solutions d'acides faibles

ont conduit Dallemagne, Brasseur et Melon (43) à considérer le phosphate tricalcique comme une espèce chimique bien déterminée, isomorphe de l'hydroxyapatite et dont la formule pourrait être écrite  $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 2\text{OH}_2$  analogue à  $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Ce sel serait susceptible d'adsorber des quantités plus ou moins grandes de chaux, et par calcination on aurait formation d'une apatite. L'existence de l'hydroxyapatite dans le système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$  serait contestée.

Une bibliographie complète concernant ces phénomènes a été donnée par Dallemagne (44). Enfin, Chaudron et Walleys (45) admettent l'existence du phosphate tricalcique précipité mais à la différence de Dallemagne et ses collaborateurs, ils considèrent l'hydroxyapatite comme une espèce chimique bien définie et non comme un phosphate tricalcique ayant adsorbé de la chaux de façon non stœchiométrique. Cette hydroxyapatite pourrait d'ailleurs fixer elle-même de la chaux par adsorption comme l'a observé Sanfourche (46).

Chaudron et Walleys (45) en dépit de très légères différences dans la valeur des paramètres de structure calculés d'après les spectres du phosphate tricalcique précipité et de l'hydroxyapatite, différences explicables par des erreurs expérimentales, considèrent qu'il est pratiquement impossible de différencier ainsi ces deux sels. Toutefois, en s'appuyant sur des études de déshydratation suivie à la thermobalance de Chevenard, ils concluent à l'impossibilité pour le phosphate tricalcique d'être une hydroxyapatite ayant absorbé des ions  $\text{PO}_4^{--}$  mais le considèrent comme une espèce chimique bien définie de formule  $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot 1/2\text{OH}_2 \cdot \text{Aq}$ .

En présence de résultats aussi divers et contradictoires, il nous a semblé intéressant d'effectuer une étude systématique des domaines neutre et basique du système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$  à  $25^\circ$ . A cet effet, nous avons soumis à l'agitation pendant des temps plus ou moins longs toute une série de mélanges préparés à l'aide d'acide phosphorique pur, d'eau et de chaux.

Nous avons apporté un soin particulier dans le choix des matières premières utilisées.

Etant donné la possibilité de formation en milieu basique de composés tels que les chloroapatites  $3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_3 \cdot \text{CaCl}_2$  et le fait que les précipités microcristallins de phosphates basiques retiennent très énergiquement les ions étrangers tels que l'ion  $\text{Cl}^-$  et l'ion  $\text{Na}^+$  par exemple, nous avons évité au cours de cette étude de faire usage de méthodes dites de « double décomposition » afin de ne pas introduire d'ions étrangers au système. De même, étant donné la grande insolubilité du carbonate de calcium, il était souhaitable d'empêcher au maximum l'action du gaz carbonique de l'air et, à cet effet, dans toutes nos préparations, nous n'avons utilisé que de l'eau distillée préalablement dégazée par ébullition. La chaux employée provenait

initialement de la calcination de marbre blanc à une température d'environ 950° pendant plusieurs heures. On obtenait ainsi une chaux parfaitement décarbonatée et qui, étant donné sa faible température de cuisson restait très réactive et donnait lieu à un foisonnement violent quand on l'éteignait par l'eau. Néanmoins, la petite quantité de silice présente dans le marbre nous a conduit à préférer à celui-ci un carbonate de calcium « RP » commercial précipité exempt de chlorure. La calcination à température modérée (950°) de ce carbonate conduisait à l'obtention d'une chaux légère formée de fines particules agglomérées et s'éteignant très facilement.

L'acide phosphorique utilisé était un acide du commerce « RP ».

Les mélanges constitués ainsi de chaux, d'acide phosphorique et d'eau en quantités telles que le solide précipité ne pèse pas plus de 10 à 15 g pour 250 cm<sup>3</sup> de solution, ont été soumis à l'agitation dans des bouteilles de résine synthétique fermées par des bouchons de caoutchouc préalablement privés de soufre par ébullition prolongée dans une solution de soude à 5 p. 100.

De même que lors de l'étude des phosphates de baryum, nous avons évité l'emploi de bouteilles de verre qui auraient pu, étant donné la longue durée de l'agitation, être attaquées en milieu basique, une certaine quantité de silice pouvant alors passer en solution (H. Guérin) (9). Les moyens de contrôle des équilibres étaient les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  : mesure du pH des solutions à l'aide d'une électrode de verre et d'un potentiomètre, mesure de la conductibilité électrique, examens des précipités au microscope polarisant.

Le grand nombre d'analyses chimiques opérées tant sur les solides que sur les solutions en contact avec ceux-ci a nécessité la mise au point d'une méthode de dosage des phosphates de calcium qui soit à la fois rapide et précise. Nous avons le choix entre un grand nombre de modes opératoires classiques conduisant malheureusement à des manipulations trop longues.

Sanfourche et Focet (47) ont préconisé une détermination acidimétrique directe des phosphates alcalino-terreux par dosage de la première fonction de l'acide phosphorique en présence de l'hélianthine puis précipitation de tous les ions  $PO_4^{3-}$  sous forme de phosphate triargentique et dosage de l'acide nitrique libéré en présence de rouge de méthyle. De la combinaison des deux nombres obtenus, on déduit par le calcul les quantités de chaux et d'anhydride phosphorique présentes dans l'échantillon à doser, mais dans le cas de l'acide phosphorique le virage de l'hélianthine est difficile à observer, et la précision de cette méthode nous a semblé insuffisante pour le but poursuivi.

Nous avons finalement adopté le processus suivant qui nous a paru intéressant tant par sa rapidité que par sa précision.



L'échantillon de phosphate à analyser (dans le cas d'un solide) était dissous en milieu chlorhydrique et amené à un volume donné. Dans le cas d'une solution, un poids donné de cette dernière était légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique et amené aussi à un volume donné (Dans les domaines neutres et basiques, la densité des solutions extrêmement diluées est voisine de 1, on pouvait donc se borner à en mesurer un volume donné).

On ajoutait à une partie aliquote à peu près quatre fois son volume d'alcool éthylique anhydre et l'on précipitait le sulfate de calcium à froid en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique en excès en agitant bien, puis on laissait reposer le précipité une nuit à froid selon la méthode préconisée par Tartar, Lorah et Wood (5). Le précipité de sulfate de calcium ainsi obtenu est extrêmement volumineux

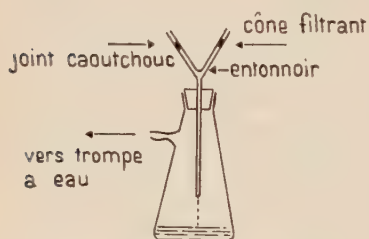


Fig. 10.

et difficile à filtrer et à laver sur filtre ; afin de pallier cet inconvénient, nous le recueillions sur des cônes poreux d'alumine frittée préalablement tarés, en utilisant le dispositif indiqué figure 10.

Le précipité était lavé plusieurs fois à l'alcool à 80 p. 100 et le cône séché à l'étuve et calciné quelques minutes sur bec Bunsen. Cette méthode de dosage du calcium est très rapide et fournit une excellente

concordance avec la détermination gravimétrique de l'oxalate transformé en sulfate.

L'anhydride phosphorique a été dosé en utilisant la méthode décrite par Wilson (48).

*Principe :* On précipite à chaud le phosphomolybdate de quinoléine dont la formule est analogue à celle du phosphomolybdate d'ammoniaque mais qui présente sur celui-ci l'avantage de conduire à un dosage volumétrique beaucoup plus précis.

*Mode opératoire :* A la solution chlorhydrique de phosphate contenant à peu près 50 mg d'anhydride phosphorique, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 30 cm<sup>3</sup> d'une solution de molybdate de sodium à 15 p. 100. On fait bouillir et précipite à chaud le phosphomolybdate de quinoléine en versant goutte à goutte une solution de chlorhydrate de quinoléine. Le précipité ainsi obtenu est très volumineux mais est facilement filtré après refroidissement. On le lave à l'eau jusqu'à neutralité au tournesol, et on le dissout dans un excès de soude connu. On titre ensuite en retour en présence d'un indicateur complexe (trois parties d'une solution à 0,1 p. 100 de bleu



de thymol plus deux parties d'une solution à 0,1 p. 100 de phénol-phtaléine) qui vire du mauve au jaune franc.

Une première série d'ensembles constitués d'eau, d'acide phosphorique et de chaux a été soumise à l'agitation pendant des durées variant de 26 à 66 semaines.

Les résultats obtenus dans les domaines très acide et acide sont en bon accord avec les travaux précédents. Nous donnons dans le tableau II ceux relatifs aux domaines faiblement acide, neutre et basique, qui nous intéressent plus particulièrement.

Il convient de remarquer que les analyses des phases solides portent sur des restes obtenus par essorage ou centrifugation et donc incomplètement débarrassés des eaux mères. Aucun lavage n'a été fait, afin d'éviter les phénomènes d'hydrolyse pouvant se produire. Toutefois, étant donné la faible concentration de la solution en anhydride phosphorique et en chaux dans les domaines neutre et basique, le rapport

moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  est sensiblement égal au rapport moléculaire du corps de fond ou du mélange de corps de fond.

En dépit de la longue durée de l'agitation, il semble bien que les équilibres n'aient pas été atteints pour les essais correspondant aux domaines neutre et basique du diagramme car il apparaît impossible d'établir une corrélation quelconque entre les rapports moléculaires

$\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  du précipité et les compositions de la phase liquide en présence. C'est ainsi qu'un précipité (n° 12) accusant un rapport

moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 2,42 est en présence d'une solution contenant

0,0755 p. 100 d'anhydride phosphorique et 0,030 p. 100 de chaux, alors que pour une composition voisine (0,0795 p. 100 d'anhydride phosphorique et 0,018 p. 100 de chaux), le solide n° 10 présente un

rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 2,94.

Ceci ne doit d'ailleurs pas nous surprendre car Bassett (25), après avoir soumis à l'agitation des mélanges de brushite et de lait de chaux pendant des temps allant jusqu'à 18 mois, pense qu'il est probable que, même dans ces conditions, l'équilibre final n'est pas atteint. La très grande insolubilité du phosphate basique et la facilité avec laquelle se produisent les enrobages et aussi, comme nous le verrons plus loin, les phénomènes d'adsorption sont vraisemblablement responsables de ces anomalies.

Les précipités obtenus dans les domaines neutre et basique sont d'ailleurs extrêmement difficiles à filtrer et l'on est souvent contraint de les séparer de la solution mère par centrifugation.

L'examen au microscope polarisant montre que, dans la plupart

TABLEAU II

N° de l'essai	Matières premières utilisées	Solide			Solution			pH de la solution	Densité de la solution	Observations sur les corps de fond
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
8	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> + lait de chaux	40,6	32,65	2,04	0,383	0,147	0,975	3,6	1,006	Brushite
9	»	15,95	17,1	2,72	0,0885	0,0225	0,645	5,1	—	Brushite + microcristaux non polarisants
10	»	19,95	23	2,94	0,0795	0,018	0,574	5,2	1,0009	»
11	»	20,4	23	2,86	0,0770	0,015	0,496	5,3	1,002	»
12	»	23,6	22,45	2,42	0,0755	0,030	1,01	5,3	1,003	»
13	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> + eau de chaux	17,4	21,8	3,18	0,008	0,003	0,95	6	1,002	Microcristaux non polarisants
14	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> + lait de chaux	24,4	31,85	3,32	0,003	0,0014	1,18	7,4	1,001	Brushite + microcristaux non polarisants
15	»	23	31,1	3,43	0,0007	0,0010	3,62	8,8	1,001	Microcristaux non polarisants

des cas, on observe des mélanges de cristaux en proportions variables appartenant à deux types différents.

Les premiers agissent sur la lumière polarisée et se présentent sous forme de plaques cristallines maclées caractéristiques de la brushite. Les autres sont des microcristaux extrêmement ténus et sans action apparente sur la lumière polarisée. La proportion de cristaux de brushite apparaît d'autant plus grande que le précipité accuse un rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  plus bas. En particulier, les solides 10 et 14 dont les compositions stœchiométriques sont voisines de celles correspondant au phosphate tricalcique  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{OCa} \cdot m\text{OH}_2$  et à l'hydroxyapatite  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{OCa} \cdot y\text{OH}_2$ , sont constitués par des mélanges où l'on caractérise indiscutablement la brushite. Il faut donc admettre que dans le cas du solide 10, il s'agit d'un mélange de phosphate bicalcique bihydraté et de phosphate tricalcique ayant adsorbé de la chaux ou d'hydroxyapatite. En ce qui concerne le solide 14, tout porte à croire qu'il s'agit d'un mélange de brushite et d'hydroxyapatite ayant elle-même adsorbé un excès de chaux. Les solides 13 et 15 apparaissent constitués uniquement par des microcristaux homogènes sans action sur la lumière polarisée se sédimentant encore plus mal que dans les autres essais et qu'il a été impossible de séparer de la solution autrement que par centrifugation. Dans ce cas, après séchage à poids constant, sous vide sulfurique, on obtient une masse d'aspect corné, très dure à broyer et présentant une cassure conchoïdale. Il semble donc, d'après ce que nous venons de voir que l'étude des précipités obtenus par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, se prête mal à une interprétation satisfaisante du système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$  dans les domaines neutre et basique.

Afin d'éviter la formation de produits mal cristallisés tels qu'ils sont obtenus par action directe, nous avons essayé de constituer des ensembles à partir d'autres composants de départ ce qui nous a amené à examiner l'action de l'eau sur le phosphate bicalcique à diverses températures.

Le phosphate bicalcique mis en présence d'eau subit une hydrolyse donnant naissance à des précipités plus riches en chaux tandis que la phase liquide présente évidemment un rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  inférieur à 2.

Toutefois, il existe un certain nombre de divergences entre les points de vue des divers auteurs tant sur les conditions de l'hydrolyse que sur la nature du phosphate obtenu. C'est ainsi qu'à la température ordinaire, d'après Joly et Sorel (29) et Schloesing (49), l'action de l'eau serait nulle alors que Rindell (50), Buch (28), Sanfourche et Henry (51) constatent que, si l'hydrolyse est extrêmement lente dans ces conditions, elle a cependant lieu.

Par ailleurs, la plupart des auteurs considèrent que l'hydrolyse du phosphate bicalcique conduit au phosphate tricalcique. Certains envisagent de plus la formation de phosphates intermédiaires entre le phosphate bicalcique et le phosphate tricalcique. C'est ainsi que Joly et Sorel (29) auraient obtenu dans certaines conditions le composé  $(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_3 \cdot 8\text{POH}_4\text{Ca} \cdot 2\text{OH}_2$ . Buch (28) signale l'existence de nombreux phosphates et Sanfourche et Henry (51) admettent la formation transitoire du sel  $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$  caractérisé par Jolibois. D'après ces auteurs l'hydrolyse conduirait au phosphate tricalcique mais celui-ci étant lui-même hydrolysable, l'on observerait dans l'ensemble la résultante des deux phénomènes et en renouvelant l'eau au contact d'une certaine quantité de brushite on aboutirait finalement à l'apatite et ceci d'une façon continue, le phosphate tricalcique apparaissant comme un composé transitoire. D'autre part, Schleede, Schmidt et Kindt (52) concluent à la transformation directe par hydrolyse du phosphate bicalcique en hydroxyapatite, l'existence même du phosphate tricalcique leur paraissant douteuse.

Cette conception a été reprise très récemment par Hayek, Müllner et Koller (53) qui ont fait une étude très complète des milieux neutre et basique du système  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{OCa} - \text{OH}_2$ . Cependant Chaudron et Montel (54) affirment que le sel obtenu par hydrolyse, dans diverses conditions, du phosphate bicalcique bihydraté serait du phosphate tricalcique bien cristallisé susceptible d'ailleurs d'être hydrolysé ultérieurement en hydroxyapatite qui apparaît ainsi comme le terme final de l'évolution.

Afin de préciser ces phénomènes, nous avons été amenés à soumettre à l'hydrolyse à différentes températures ( $40^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $85^\circ$ ) des échantillons de brushite que nous avons préparée par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux. Le précipité ainsi obtenu et caractérisé par un rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,01$  a été lavé à l'éther et séché sous vide sulfurique (acide à  $66^\circ \text{B}^\circ$ ) à poids constant. (Dans ces conditions nous avons vérifié que la brushite conserve ses deux molécules d'eau de cristallisation et l'on ne risque pas de la déshydrater en monétite beaucoup moins réactive).

Les essais ont été conduits en utilisant des proportions variables de brushite par rapport à la quantité d'eau employée, le degré de l'hydrolyse n'étant évidemment pas le même et variant avec cette proportion.

Les flacons (résine synthétique pour les essais à  $40^\circ$ , pyrex pour les essais à  $60^\circ$  et  $85^\circ$ ) ont été soumis à l'agitation dans une étuve à thermostat, pendant des temps variables selon la température. La marche de l'hydrolyse était contrôlée en effectuant de temps en temps des mesures de pH sur la solution surnageante et des examens au microscope polarisant. Ainsi qu'on pouvait le prévoir, l'augmentation

de la température accroit très sensiblement la vitesse de l'hydrolyse. C'est ainsi qu'à 40°, 5 à 6 semaines d'agitation sont nécessaires pour atteindre l'équilibre, alors qu'à 60°, une seule semaine suffit et que ce résultat est acquis en quelques heures à 85°. Nous avons néanmoins par précaution poursuivi l'agitation pendant des durées bien supérieures. Les précipités obtenus qui, à la différence de ceux qui résultent de l'action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, apparaissent bien cristallisés, ont été aisément séparés de la solution par simple filtration et séchés sous vide sulfurique (acide à 66° B°) à poids constant (la très faible concentration de la solution en anhydride phosphorique et chaux rend inutile le lavage des solides recueillis).

Ces précipités ont été examinés au microscope polarisant et analysés selon les méthodes précédemment indiquées. Nous avons attaché une grande importance à la détermination des compositions des solutions bien que celles-ci soient extrêmement pauvres en anhydride phosphorique et chaux. En effet, afin de vérifier l'exactitude de nos analyses, nous avons recalculé le rapport moléculaire du solide résultant de l'hydrolyse à partir de la connaissance des poids initiaux de brushite et d'eau introduits et des concentrations en chaux et anhydride phosphorique de la solution. Bien que les causes d'erreurs soient multiples et que la précision dans la détermination des très basses teneurs de la solution en anhydride phosphorique et chaux soit assez faible, nous avons, dans la plupart des cas, obtenu une bonne concordance entre les rapports moléculaire  $\frac{OCa}{P_2O_5}$  calculés et ceux déterminés par analyse de la phase solide.

*Essais à 40°.* — Des quantités de brushite allant de 0,33 g à 10 g pour 100 cm<sup>3</sup> d'eau ont été soumises à l'agitation dans un thermostat à 40° : un examen au microscope polarisant du solide obtenu montre qu'il est formé de cristaux de brushite mélangée à un corps microcristallin ne présentant pas d'extinction. Il convient de remarquer que dans l'un des précipités (n° 21) le phosphate bicalcique se présente sous sa forme anhydre ce qui ne doit pas nous surprendre étant donné que selon Lugg (55) la température de déshydratation du phosphate bicalcique à deux molécules d'eau serait précisément 40°. Bassett avait par ailleurs assigné 36° comme température du point triple :



Nous donnons les compositions des phases solides et liquides dans le tableau n° III ; à titre de comparaison nous y avons inclus les résultats concernant deux ensembles obtenus à la même température, l'un (n° 22) par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, l'autre (n° 23) par mélange de brushite avec un lait de chaux.

De la lecture de ce tableau nous tirons les conclusions suivantes :

1° La composition de la solution lors de l'hydrolyse du phosphate



TABLEAU III

N° de l'essai	Matières premières utilisées	Solide			Solution			pH de la solution	Observations sur les corps de fond
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
16	Brushite + eau	40,3	33,4	2,07	0,087	0,030	0,88	5,1	Brushite + cristaux non polarisants
17	»	40,75	33,3	2,08	0,080	0,033	1,04	5,2	»
18 <sup>1</sup>	»	—	—	2,15 (*)	0,078	0,030	0,98	5,1	»
19	»	40,95	36,3	2,25	0,075	0,029	0,98	5,3	»
20	»	41,25	39	2,40	0,067	0,028	1,06	5,3	»
18 <sup>2</sup>	Solide 18 <sup>1</sup> + eau	—	—	2,44 (*)	0,063	0,0245	0,99	5,3	»
21	Brushite + eau	45,4	46,6	2,61	0,0595	0,0245	1,04	5,2	Monérite + cristaux non polarisants
18 <sup>3</sup>	Solide 18 <sup>1</sup> + eau	—	—	2,83 (*)	0,054	0,021	0,99	5,2	Brushite + cristaux non polarisants
22	PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> + lait de chaux	42,45	53,25	3,19	0,0364	0,0145	1,01	5,1	»
18 <sup>4</sup>	Solide 18 <sup>3</sup> + eau	42,8	49,4	2,93	0,014	0,0060	1,08	5,7	»
23	Brushite + lait de chaux	40,3	51,65	3,26	0,013	0,0047	0,92	5,6	»

(\*) Rapport moléculaire OCa/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculé d'après les résultats d'analyses de la phase liquide.

bicalcique est telle que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  reste voisin de l'unité.

Ce fait a été signalé par Chaudron et Montel (54) qui considèrent que du « phosphate monocalcique est passé en solution » (A la vérité, nous pensons qu'étant donné la très grande facilité d'hydrolyse de ce composé on ne saurait réellement parler de sa solubilité et l'on observe le phénomène de pseudo-solubilité déjà signalé pour le phosphate monobarytique) (v. p. 10).

2° Les quantités absolues d'anhydride phosphorique et de chaux dans la solution vont en décroissant au fur et à mesure que l'hydrolyse est plus avancée. Ceci est particulièrement clair dans le cas de l'essai 18 où, partant d'une même quantité de brushite, nous l'avons soumise à des hydrolyses répétées en retirant à intervalles réguliers (15 jours) la solution que l'on remplaçait par le même volume d'eau distillée. A chaque stade, le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  de la phase solide a été calculé à partir des données de l'analyse de la phase liquide. La faible contenance des flacons utilisés (300 cm<sup>3</sup>) que nous imposait le volume de l'étuve à agitation, ne nous a pas permis d'employer des quantités assez importantes de brushite au départ, si bien que nous avons dû arrêter cette expérience après la troisième substitution d'eau distillée, le précipité accusant alors un rapport  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,93$ .

Tout se passe donc comme si à l'hydrolyse se superposait un phénomène tendant à la faire rétrograder ou tout au moins à la freiner. Sanfourche et Henry (51) qui ont étudié l'hydrolyse de la brushite à la température ordinaire en renouvelant l'eau toutes les vingt-quatre heures avec seulement huit heures d'agitation (ce qui laisse à penser que l'équilibre définitif ne pouvait être atteint dans ces conditions) ont fait des observations analogues et ont envisagé pour expliquer ce freinage de l'hydrolyse la formation du sel déjà signalé par Jolibois (30) :  $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{OCa} \cdot 10\text{OH}_2$  à partir de la brushite et du phosphate tricalcique formé par l'hydrolyse.

Nous supposons pour notre part qu'il s'agirait plutôt de phénomènes d'adsorption dus au phosphate basique formé et que nous croyons être l'hydroxyapatite. Plus l'hydrolyse du phosphate bicalcique serait avancée, plus la quantité d'hydroxyapatite formée serait importante et plus, de ce fait, l'adsorption abaisserait les quantités d'anhydride phosphorique et de chaux en solution. En vue de vérifier si une élévation de température modifierait le rôle joué par cette adsorption nous avons étudié l'hydrolyse de la brushite à 60° et à 85°.

*Essais à 60°.* — Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

N° de l'essai	Matières premières utilisées	Solide			Solution			pH de la solution	Observations sur les corps de fond
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
24	Brushite + eau	51,3	41,1	2,03	0,0655	0,0245	0,95	4,4	Monétite à peu près pure
25	»	50,5	41,6	2,09	0,074	0,0335	1,15	4,3	Monétite
26	»	44,6	49,95	2,84	0,0585	0,022	0,96	4,6	Monétite + cristaux non polarisants
27	»	44,9	50,3	2,85	0,0545	0,017	0,79	5,2	»
28	»	43,4	52,25	3,06	0,0585	0,0215	0,93	5,1	»
29	»	42,8	52,4	3,11	0,053	0,0185	0,89	5,1	»

TABLEAU V

N° de l'essai	Matières premières utilisées	Solide			Solution			pH de la solution	Observations sur les corps de fond
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
30	Brushite + eau	46,55	46,65	2,55	0,069	0,0255	0,94	3,9	Monéite + cristaux non polarisants
31	»	42,7	52,4	3,12	0,0635	0,0230	0,92	3,9	»
32	»	42,25	52,4	3,14	0,0405	0,0155	0,97	4,1	»
33	»	41,9	51,5	3,12	0,034	0,0130	0,97	3,8	»
34	»	41,45	51,1	3,13	0,0285	0,011	0,98	4,4	»
35	»	40,95	52,7	3,27	0,0235	0,0089	0,96	4,1	»

On aboutit à des conclusions analogues à celles formulées précédemment en remarquant toutefois que deux des précipités présentent un rapport  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  dépassant celui du phosphate tricalcique. Le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  en solution reste toujours voisin de l'unité.

Dans tous les cas, l'aspect du solide obtenu au microscope polarisant est le même : mélange de cristaux caractéristiques de la monétite, forme stable du phosphate bicalcique à cette température et de microcristaux non polarisants.

*Essais à 85°.* — Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau V.

Là encore, il s'agit de mélanges de monétite et de microcristaux. Il convient de remarquer toutefois qu'un des précipités (n° 35) semble être constitué par de l'hydroxyapatite à peu près pure. Nous constatons par ailleurs que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  demeure toujours voisin de 1 et que, de même qu'à 40° et à 60°, les quantités de chaux et d'anhydride phosphorique en solution diminuent avec l'élévation du rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  du solide.

Il ressort de ces divers essais que rien dans l'aspect au microscope des solides précipités ni dans la composition des solutions en équilibre avec ceux-ci ne laisse prévoir la formation à un stade quelconque, d'un composé intermédiaire entre le phosphate bicalcique et l'hydroxyapatite. Il convient de remarquer que l'apparition d'un tel composé défini devrait se manifester par la constance de la composition de la solution en équilibre avec le précipité, la présence d'une deuxième phase solide à côté du phosphate bicalcique annulant la variance du système pour une température et une pression donnée.

Si toutefois nous admettons la possibilité d'une adsorption intense de l'anhydride phosphorique et de la chaux par le produit d'hydrolyse du phosphate secondaire, adsorption ayant pour effet d'en modifier la composition stœchiométrique, il n'y a aucune raison pour que le liquide en équilibre avec le phosphate bicalcique et le composé dont la formule peut évoluer de façon continue ait une composition constante. Nous pensons, pour notre part que l'hydroxyapatite pourrait être le produit d'hydrolyse du phosphate bicalcique susceptible de présenter de tels phénomènes d'adsorption.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons été amenés à étudier plus spécialement ce sel.

Nous avons préparé deux échantillons de ce composé par action directe d'une solution diluée d'acide phosphorique sur un lait de chaux. Afin que la réaction de l'acide sur la chaux s'opère facilement, nous avons utilisé un gros volume d'eau bouillie, le poids total du



précipité obtenu ne dépassant pas 50 g pour un volume de 1,5 l d'eau. Dans le premier cas nous avons versé une quantité d'acide phosphorique telle que la solution surnageante soit acide à la phénolphthaléine, dans le second cas nous sommes restés en dessous de cette limite, la solution demeurant alcaline à la phénolphthaléine. Les deux préparations ont été ensuite soumises à une agitation très énergique pendant environ une centaine d'heures et les précipités séparés par centrifugation.

Le pH des solutions atteignait 7,1 pour la première préparation et 9 pour la seconde. Le solide obtenu se présente sous la forme d'une pâte extrêmement dense, retenant beaucoup d'eau mère et qui, au microscope polarisant, apparaît homogène, formée de microcristaux infiniment trop petits pour se prêter à aucune détermination (d'après Hayek, Müllner et Koller (53) la taille des microcristaux d'hydroxyapatite ne dépasserait pas 0,1  $\mu$  dans la plus grande dimension).

Nous avons ensuite repris les expériences de Hayek, Müllner et Koller (53) en vue d'obtenir des échantillons d'hydroxyapatite pure. A cet effet nous avons soumis à l'ébullition dans un très grand excès d'eau les produits préparés dans les conditions précédemment indiquées, le poids d'apatite traitée n'excédant pas 40 g pour un volume de 5 à 6 litres d'eau. Le ballon de 6 litres utilisé était surmonté d'un réfrigérant raccordé à une colonne remplie de potasse en pastilles ayant pour but d'empêcher l'action du gaz carbonique de l'air (voir détail de l'appareil à propos de l'hydroxyapatite de baryum). L'ébullition était maintenue 2 à 3 heures et arrêtée ensuite le temps nécessaire pour obtenir le dépôt du précipité. La solution surnageante était alors siphonnée et remplacée par le même volume d'eau distillée bouillante puis l'ébullition était poursuivie comme précédemment (La sédimentation s'opérait d'ailleurs de plus en plus facilement au cours des différentes étapes du traitement, la taille des cristallites d'hydroxyapatite ainsi traitée tendant à augmenter comme Hayek, Müllner et Koller l'ont signalé). Un échantillon de solution était prélevé à chaque opération, rapidement refroidi et on en mesurait le pH. Nous donnons ci-après (fig. 11) la variation de ce pH en fonction du nombre de « lavages » de l'apatite.

On voit d'après ces résultats que l'on obtient un pH constant (légèrement supérieur à 6) (\*) dans les deux cas, mais que le palier est atteint dès le 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> lavage quand on part de l'hydroxyapatite préparée en milieu alcalin à la phénolphthaléine, alors qu'il en faut bien davantage pour l'apatite obtenue en milieu acide à la phénol-

---

(\*) En dépit des précautions prises lors de la mesure, le gaz carbonique de l'air contribuait certainement à abaisser quelque peu la valeur de ce pH qui serait égal à 7 d'après Hayek, Müllner et Koller.

phtaléine. Ceci est conforme d'ailleurs aux résultats indiqués par Hayek, Müllner et Koller qui ont dû laver jusqu'à 16 fois une apatite précipitée en milieu acide (contenant un excès de  $P_2O_5$ ) alors que 8 lavages ont suffi pour un échantillon préparé en milieu basique ; la composition de la solution est alors telle que l'anhydride phosphorique et la chaux sont en proportions stœchiométriques correspondant

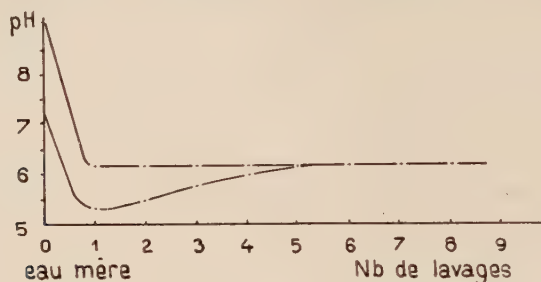


Fig. 11.

à l'hydroxyapatite ce qui indique une véritable solubilité de ce corps.

On peut remarquer par ailleurs que la « courbe de lavage » de l'hydroxyapatite obtenue en milieu acide présente un minimum : ceci s'explique par le passage en solution d'une quantité assez grande d'anions phosphoriques désorbés, le pH remontant ensuite lentement au fur et à mesure que la désorption est plus parfaite.

Les deux échantillons d'apatite obtenus dans ces conditions ont été séchés sous vide sulfurique à poids constant et analysés avec les résultats suivants :

		Rapport moléculaire
Apatite « basique » :	OCa : 53,9 p. 100	$\frac{OCa}{P_2O_5} = 3,30.$
	$P_2O_5$ : 41,4 »	
	$OH_2$ : 4,7 »	
Apatite « acide » :	OCa : 54,3 p. 100	$\frac{OCa}{P_2O_5} = 3,31.$
	$P_2O_5$ : 41,6 »	
	$OH_2$ : 4,1 »	

On voit que la composition de ces deux échantillons est sensiblement la même, bien qu'ils aient été préparés dans des conditions différentes.

Nous avons trouvé une teneur en eau (constitution et hydratation) voisine de 4,5 p. 100.

Nous pouvons rapprocher cette valeur de celle obtenue lors d'analyses d'hydroxyapatite obtenues par hydrolyse de la brushite. On a

trouvé ainsi pour deux échantillons de rapport  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,27$  séchés dans les mêmes conditions, 6,35 p. 100 et 5,75 p. 100.

Chaudron et Walleys (45), étudiant à la thermobalance, la déshydratation de l'hydroxyapatite séchée à l'étuve à 80°, observaient une perte de poids irréversible s'étalant jusqu'à 800° et atteignant 6 p. 100.

Il faut noter que ce nombre représente l'eau fixée sur la molécule d'hydroxyapatite en plus de la molécule d'eau de constitution (l'existence de l'oxyapatite étant maintenant rejetée par tous les auteurs). Par ailleurs, Hayek, Müllner et Koller (53) attribuent à l'hydroxyapatite lavée à l'acétone et séchée dans un courant d'air sec la formule :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3.\text{OH}.2,5\text{OH}_2$  soit  $3\text{P}_2\text{O}_5.10\text{OCa}.6\text{OH}_2$  correspondant à une perte au feu à 900° égale à 8,2 p. 100, la molécule d'eau de constitution restant fixée à cette température. Il apparaît donc délicat d'attribuer une hydratation bien déterminée à l'hydroxyapatite, ce composé étant susceptible de contenir de l'eau en quantité très différente selon les conditions de séchage et peut-être d'obtention même du corps.

L'hydroxyapatite est extrêmement peu soluble. Hayek, Müllner et Koller donnent les valeurs suivantes caractérisant les teneurs en ions  $\text{PO}_4^{--}$  et  $\text{Ca}^{++}$  d'une solution aqueuse d'hydroxyapatite à 18° :

$\text{PO}_4^{--}$  : 1,33 mg/l

$\text{Ca}^{++}$  : 1,00 mg/l.

L'hydroxyapatite obtenue par action directe d'un lait de chaux sur l'acide phosphorique dilué donne après séchage sous vide sulfurique un gâteau très dur et difficile à broyer, présentant une cassure conchoïdale.

Nous avons essayé d'étudier l'action de l'acide phosphorique dilué sur ce solide mais sa vitesse de réaction est très lente et même après une agitation de plusieurs semaines à 40°, de nombreuses particules d'apatite agglomérées étaient encore inattaquées.

D'autre part, nous avons également tenté de suivre la variation du pH d'une suspension aqueuse d'hydroxyapatite fraîchement précipitée et n'ayant subi aucune dessiccation, dans laquelle nous versions, à intervalle régulier, des quantités croissantes d'une solution diluée d'acide phosphorique. Nous avons observé une décroissance continue du pH sans aucun accident dans la courbe qui laisserait prévoir la formation d'un composé quelconque, mais il semble là encore que la très grande inertie chimique de l'hydroxyapatite n'a pas permis de tirer des conclusions intéressantes de cet essai.

Afin de mieux mettre en évidence les propriétés adsorbantes de l'hydroxyapatite et de relier celles-ci aux phénomènes observés lors de l'étude de l'hydrolyse du phosphate bicalcique, nous avons soumis à l'agitation à 40° pendant quinze jours une série de trois ensembles obtenus par mise en suspension d'hydroxyapatite fraîchement précipitée.

pitée et n'ayant pas subi de dessiccation, dans une solution renfermant 2 g de phosphate monocalcique par litre.

Nous avons vu, en effet, que par hydrolyse de la brushite, on obtenait une solution contenant de la chaux et de l'anhydride phosphorique dans un rapport moléculaire sensiblement égal à 1.

La quantité d'hydroxyapatite humide variait de 1 à 4 g pour 300 cm<sup>3</sup> de solution.

Après séparation par centrifugation, nous avons analysé le solide et la solution surnageante avec les résultats suivants (tableau VI).

TABLEAU VI

N° de l'essai	Solution			Solide			pH de la solution
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p. 100	OCa p. 100	OCa/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Solution initiale	0,113	0,044	1	—	—	—	—
36	0,105	0,042	1,015	27,1	33,4	3,12	4,6
37	0,093	0,037	1,01	23,05	28,6	3,15	4,7
38	0,082	0,0325	1,005	18,8	23,65	3,19	4,75

On voit donc que le phénomène d'adsorption est très marqué et ceci d'autant plus que la quantité d'hydroxyapatite initiale est plus grande. De plus, cette adsorption se fait de telle sorte que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  de la solution reste égal à 1.

Si nous examinons au microscope les corps de fond obtenus, nous ne remarquerons aucun changement d'aspect par rapport à l'hydroxyapatite de départ : il s'agit toujours d'un composé microcristallin se sédimentant très difficilement. Nous constatons que le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  du solide s'est abaissé jusqu'à la valeur 3,12 par adsorption d'anhydride phosphorique et de chaux. On peut remarquer, par ailleurs, que la diminution de ce rapport est d'autant moins grande que la quantité d'hydroxyapatite employée est plus importante. En effet, si l'adsorption est plus intense ainsi qu'en témoigne l'appauvrissement de la solution, les quantités d'anhydride phosphorique et de chaux fixées ne peuvent suffire à diminuer le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  d'une façon aussi marquée étant donné la masse d'hydroxyapatite mise en jeu au début.

On ne peut manquer de rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans l'étude de l'hydrolyse du phosphate bicalcique. Bien que ce der-

nier donne naissance à un phosphate basique d'apparence mieux cristallisée et de sédimentation plus facile que l'hydroxyapatite obtenue par action directe, nous retrouvons toutefois les mêmes phénomènes d'adsorption ainsi que la conservation à peu près parfaite du rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 1 dans la solution.

En résumé, l'hydroxyapatite semble se présenter sous deux formes assez différentes.

Le composé obtenu par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux a l'aspect d'un précipité microcristallin à peu près infiltrable et donnant par séchage une masse compacte à cassure conchoïdale. C'est le cas des « phosphates précipités ».

L'hydrolyse du phosphate bicalcique fournit au contraire un phosphate basique d'une sédimentation facile comme s'il avait en quelque sorte conservé la forme cristalline du produit de départ.

Ces deux formes de l'hydroxyapatite peuvent présenter des variations considérables par rapport à la composition stœchiométrique représentée par la formule  $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{OCa} \cdot y\text{OH}_2$  que nous pensons pouvoir expliquer par les propriétés adsorbantes très marquées de l'hydroxyapatite.

### Spectres de rayons X

des produits obtenus en milieux neutre et basique.

L'analyse chimique des précipités ne pouvait nous fournir que la composition stœchiométrique globale de produits qui fréquemment n'étaient que des mélanges.

Par ailleurs si l'examen au microscope polarisant des corps de fond nous permettait de déceler avec assez de certitude la présence du phosphate bicalcique (brushite ou monétite) agissant sur la lumière polarisée, il n'était d'aucun intérêt en ce qui concerne les précipités microcristallins.

Il nous a semblé intéressant de soumettre un certain nombre d'échantillons obtenus dans des conditions très différentes à l'examen aux rayons X.

Des spectres de poudre que nous devons encore à l'obligeance de M. Faivre, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, ont été obtenus en employant une chambre de Seeman Bohlin, associée à un monochromateur à lame de quartz courbe (Guinier) (56), (Faivre) (57). Ce dispositif permet d'améliorer grandement la finesse des raies dans l'étude de composés qui, comme les apatites, fournissent des radiogrammes flous.

Nous donnons ci-après les clichés obtenus (Planche III).



Les clichés 1 et 2 se rapportent respectivement à la brushite et à la monétite qui sont, selon la température, les composés limitant vers la zone acide le domaine étudié.

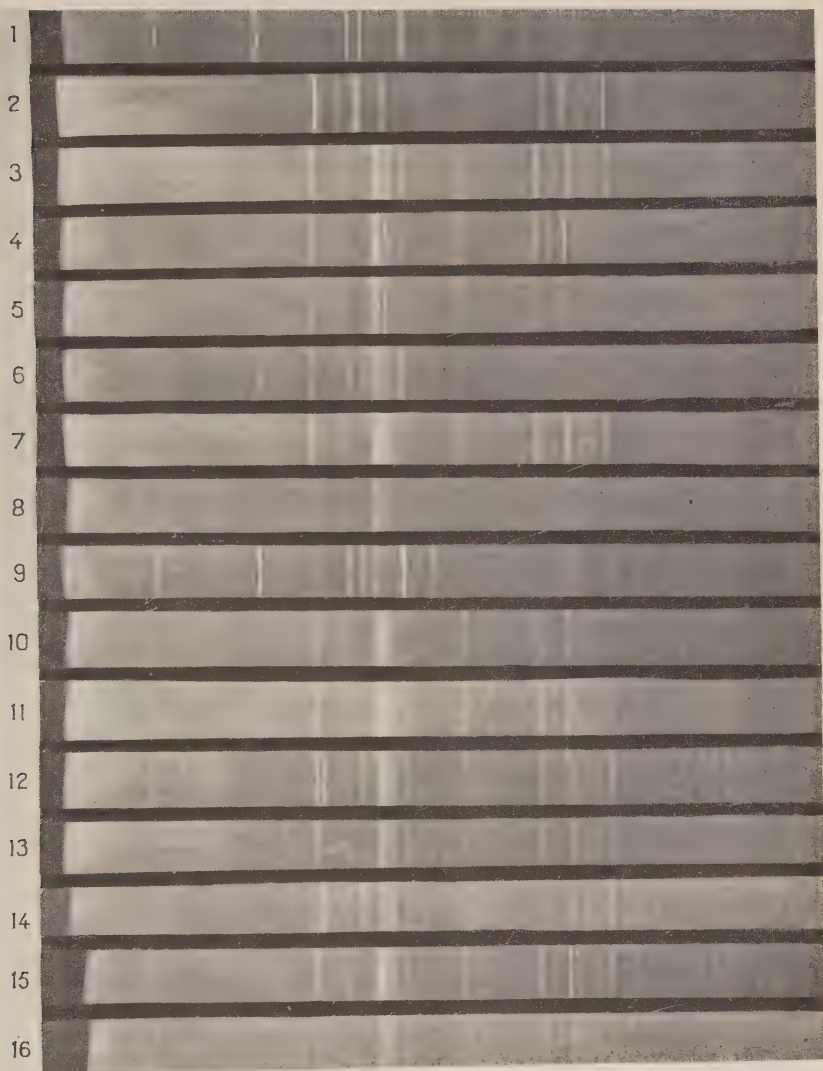
Un examen attentif des clichés 3, 4 et 5 nous permet d'affirmer leur parfaite identité. Les clichés 3 et 4 concernent des produits obtenus par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, l'un en milieu acide et l'autre en milieu basique à la phénolphthaléine, es échantillons ayant été soumis ensuite au traitement de désorption déjà indiqué.

Nous voyons donc que ce traitement appliqué à deux hydroxyapatites précipitées dans des conditions de *pH* différentes aboutit à l'obtention d'un seul et même composé comme le laissait déjà prévoir l'analyse chimique.

Le cliché 5 correspond à une hydroxyapatite obtenue par hydrolyse totale d'un échantillon de brushite qui a été soumis à des ébullitions

### PLANCHE III

- 1) Brushite.
- 2) Monétite.
- 3) Hydroxyapatite obtenue par action directe.
- 4) Hydroxyapatite obtenue par action directe.
- 5) Hydroxyapatite obtenue par hydrolyse totale de la brushite.
- 6) Précipité obtenu à la température ordinaire par action directe  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,94$ .
- 7) Précipité obtenu à la température ordinaire par action directe  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,43$ .
- 8) Brushite hydrolysée à 40°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,40$ .
- 9) Brushite hydrolysée à 40°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,93$ .
- 10) Précipité obtenu par action directe à 40°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,19$  (Aspect microcristallin homogène au microscope).
- 11) Précipité obtenu par action d'un lait de chaux sur de la brushite à 40°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,26$ .
- 12) Brushite hydrolysée à 60°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,84$ .
- 13) Brushite hydrolysée à 60°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,11$ .
- 14) Brushite hydrolysée à 85°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 2,55$ .
- 15) Brushite hydrolysée à 85°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,13$ .
- 16) Brushite hydrolysée à 85°  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 3,30$ .





répétées, à l'abri du gaz carbonique de l'air, la solution surnageante ayant chaque fois été remplacée par de l'eau distillée, jusqu'à obtention d'un pH constant (voisin de 7).

*L'hydroxyapatite obtenue dans ces conditions, bien qu'elle présente une apparence mieux cristallisée que celle préparée par précipitation directe lui est en tous points identique.*

Les clichés 6 et 7 correspondent à des précipités obtenus à température ordinaire par action directe de l'acide phosphorique sur un lait de chaux, les rapports moléculaires  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  étant égaux à 2,94 et 3,43.

Le premier spectre laisse nettement apparaître les raies de la brushite et l'on discerne quoique très atténuées et plus floues les raies de l'hydroxyapatite. Il est vraisemblable qu'il s'agit alors d'un mélange de brushite bien cristallisée et d'hydroxyapatite très mal cristallisée, les phénomènes d'adsorption déjà mis en évidence pouvant de plus en modifier les proportions stœchiométriques.

C'est précisément ce que nous observons dans l'étude du second spectre (7) où nous retrouvons l'ensemble des raies de l'hydroxyapatite (voir clichés 3, 4 et 5). Il semble toutefois que l'adsorption d'un excès de chaux (rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 3,43 au lieu de 3,33) diminue sensiblement la finesse des raies et ce fait met en lumière l'importance du traitement de désorption qui fournit une hydroxyapatite répondant à la composition stœchiométrique théorique et présentant un spectre X très net.

L'examen des spectres de produits obtenus à 40° soit par hydrolyse de brushite (8 et 9), soit par précipitation directe (10) ou encore par action de brushite sur un lait de chaux (11) montre dans tous les cas la présence des raies de l'hydroxyapatite, la brushite n'apparaissant nettement que dans le cliché 9 où l'on perçoit cependant, bien que très affaiblis, les groupements de raies caractéristiques de l'hydroxyapatite. Les produits d'hydrolyse de la brushite à 60° possèdent des spectres où l'on retrouve toujours les raies de l'hydroxyapatite. En ce qui concerne le produit 12, on caractérise aisément le spectre de la monétite (forme stable du phosphate bicalcique à cette température) que l'on ne discerne pas dans le cliché 13. Il est vraisemblable alors que, étant donné le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  égal à 3,11, la monétite est en quantité trop faible pour permettre son identification ou que l'on est surtout en présence d'hydroxyapatite ayant adsorbé des ions  $\text{PO}_4^{--}$ .

Des observations analogues peuvent être tirées de la comparaison des clichés 14, 15 et 16 se rapportant à des produits obtenus à 85°.

Tous possèdent les raies caractéristiques de l'hydroxyapatite, le spectre 14 laissant seul apparaître les raies de la monétite.

Nous constatons donc que l'étude des spectres X des produits obtenus dans les domaines neutre et basique tendrait à montrer qu'ils peuvent tous être considérés comme la superposition plus ou moins nette des diagrammes de l'hydroxyapatite avec ceux de la brushite ou de la monétite selon la température à laquelle ont été obtenus ces précipités (\*). Toutefois le spectre du phosphate bicalcique bihydraté ou anhydre ne peut être mis en évidence pour les produits dont le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  est trop élevé et proche de celui de l'hydroxyapatite. Dans ce cas l'aspect flou du spectre en opposition avec les clichés obtenus sur des hydroxyapatites ayant subi des ébullitions répétées dans l'eau (obtenues par traitement de désorption des « phosphates précipités » ou par hydrolyse totale du phosphate bicalcique), permet de supposer que l'on a un produit constitué par de l'hydroxyapatite ayant adsorbé des anions phosphoriques, en présence d'une quantité très faible ou même nulle de phosphate bicalcique.

## TROISIÈME PARTIE

### PYROLYSE DES PHOSPHATES DE BARYUM ET DE CALCIUM

Nous avons examiné l'action de la chaleur sur les métaphosphates de baryum et de calcium et sur le pyrophosphate de calcium.

Il était intéressant de préciser la stabilité thermique de ces corps. En effet, si la décomposition du métaphosphate de calcium avait été entrevue par Larson (58), il semble que jusqu'ici, rien de semblable n'avait été signalé concernant le pyrophosphate de calcium et les méta- et pyrophosphates de baryum.

---

(\*) Il convient de remarquer, en particulier, que les précipités accusant un rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  voisin de 3 (cas des précipités 6 et 9) doivent être constitués par un mélange de phosphate bicalcique (brushite) et d'un composé dont le rapport moléculaire  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_3\text{O}_5}$  est notablement supérieur à 3. En effet, la netteté des raies du phosphate bicalcique est telle que ce sel existe dans le mélange en quantité assez grande de sorte qu'il faut considérer que l'autre corps présent ne peut être du phosphate tricalcique qui dans ces conditions ne pourrait suffire à élever le rapport  $\frac{\text{OCa}}{\text{P}_3\text{O}_5}$  jusqu'à 2,93 et 2,94.



D'autre part, il convenait de rechercher la possibilité de formation par pyrolyse de sels autres que les métaphosphates, pyrophosphates et phosphates tribasiques déjà connus.

Si de tels composés existaient, il était possible que, mis en présence de vapeur d'eau, ils fournissent les phosphates hydratés correspondants (H. Guérin, J. Masson, P. Matrat, R. Boulitrop, C. Duc-Mauge, R. Martin et R. Mas (59)).

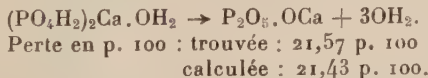
Nous donnerons avant tout quelques indications sur la préparation des métaphosphates et pyrophosphates utilisés au cours de ces essais.

**Métaphosphate de baryum.** — Nous avons obtenu ce sel par décomposition dans une capsule de nickel, sur un bec Bunsen, du phosphate monobarytique anhydre préparé au cours de notre étude du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$ . La perte de poids trouvée (10,95 p. 100) correspond sensiblement à la perte de poids théorique selon l'équation :



Le métaphosphate obtenu chauffé sur un bec Meker fond en un verre incolore (Berzelius) (60). Une détermination plus précise du point de fusion a été faite en observant l'effondrement d'un cylindre de métaphosphate comprimé chauffé lentement. Nous avons trouvé :  $845^\circ \pm 5^\circ$ .

**Métaphosphate de calcium.** — Dans un premier essai, nous avons chauffé dans une capsule de nickel, à poids constant, sur Bunsen, un échantillon de phosphate monocalcique monohydraté  $(PO_4H_2)_2Ca.OH_2$ . Ce sel qui fond d'abord dans son eau de cristallisation en boursoufflant considérablement, donne naissance à un solide compact extrêmement dur à broyer. D'après Bassett (26) et Boullé (61), on pourrait craindre qu'une hydrolyse partielle du phosphate monocalcique par l'eau de cristallisation donne naissance à une certaine quantité de phosphate bicalcique, et que le corps finalement obtenu soit un mélange de méta et de pyrophosphate de calcium. En fait la perte de poids observée dans ces conditions correspond très exactement à celle calculée selon la réaction :



Dans un second essai, nous avons choisi comme matière première le phosphate monocalcique anhydre obtenu par déshydratation à température modérée du monohydrate.

Ce dernier, maintenu dans une étuve à  $60^\circ$ , n'accuse aucune perte de poids.

Un échantillon de 7 g porté à 100° se déshydrate extrêmement lentement comme l'indiquent les résultats suivants :

Perte de poids	Durée de chauffe
2,54 p. 100	1 jour
6,25 »	6 jours
3,32 »	8 jours
6,62 »	14 jours
6,70 »	25 jours
7,13 »	3 heures à 130°-140°

Il a été nécessaire de porter cet échantillon 3 heures à 130°-140° pour que la perte de poids corresponde au départ d'une molécule d'eau (théorie : 7,14 p. 100). Ces résultats sont en bon accord avec les recherches de Basset (62), Larson (53), Dieckmann et Houdremont (63) et Birnbaum (64). Boullé (61) signale également que l'élimination de la molécule d'eau d'hydratation nécessite plusieurs heures de chauffe à 110°. Le phosphate monoacide ainsi obtenu a été chauffé sur Bunsen dans une capsule de nickel jusqu'à poids constant. Dans ces conditions l'on n'observe pas de boursoufflement et l'on obtient un produit facile à broyer ; la perte au feu trouvée est de 15,72 p. 100 au lieu de 15,38 p. 100 selon la réaction :



**Pyrophosphate de calcium.** — Il a été préparé par simple déshydratation de la brushite sur un bec Meker. Le solide obtenu reste pulvérulent, le départ de l'eau, tant d'hydratation que de constitution s'opérant sans fusion, ni boursoufflement. La perte au feu de 26,18 p. 100 correspond parfaitement à la perte calculée (26,16 p. 100) selon la réaction :



Pour nos essais de pyrolyse, nous avons utilisé un appareil (fig. 12) constitué essentiellement par un tube réfractaire en produit très alumineux fermé à une extrémité et muni à l'autre d'un rodage lubrifié à la graisse de silicone, permettant de le mettre en communication avec une trompe à mercure (type Sprengel). Une ampoule de dessiccation contenant de l'anhydride phosphorique était montée en dérivation. Le phosphate était pesé exactement dans une nacelle de platine (\*) que l'on plaçait dans la zone de chauffe homogène d'un

---

(\*) Nous avons effectué tous nos essais dans des nacelles de platine, l'emploi de réfractaires en silice, alumine ou autres composés du même type pouvant donner lieu à la formation de silicophosphates ou aluminophosphates avec déplacement de l'anhydride phosphorique.

four tubulaire à résistance. La température était mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié dont la soudure était située à l'extérieur du tube réfractaire et au voisinage de la nacelle. Elle pouvait être maintenue constante à l'aide d'un régulateur agissant sur le circuit de chauffage du four. Afin de recueillir les produits condensables tels que l'anhydride phosphorique, le tube laboratoire était refroidi à la sortie du four par une bande de toile arrosée par un filet d'eau.

Le vide était réalisé dans l'appareil avant chauffage et la trompe maintenue en fonctionnement pendant toute la durée de l'essai afin de compenser les fuites, d'ailleurs minimales, qui pouvaient se produire.

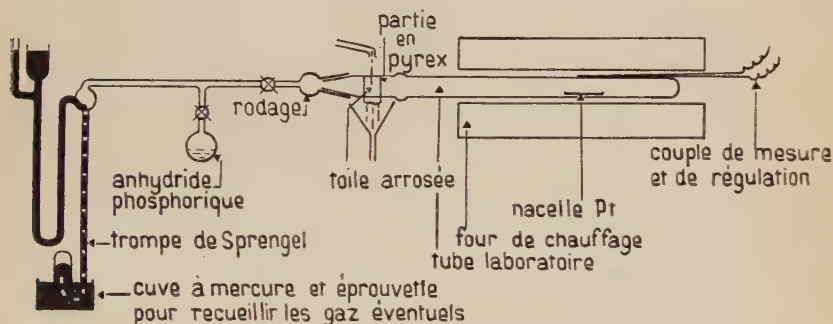


Fig. 12.

**Pyrolyse du métaphosphate de baryum.** — Nous avons chauffé sous vide à des températures croissantes un échantillon d'environ 2 g de métaphosphate de baryum. Dès 1200°, on note l'apparition d'un anneau blanc d'anhydride phosphorique sur la partie refroidie du tube laboratoire. Cet échantillon soumis à des chauffes répétées de plusieurs heures à 1275° a finalement accusé une perte de poids de 22,8 p. 100 très voisine de celle correspondant à l'élimination de l'anhydride phosphorique selon la réaction :



perte qui est de 24,03 p. 100. Le solide résultant apparaît cristallisé alors que le métaphosphate de baryum fond vers 845° en donnant un verre. La présence dans le résidu de pyrophosphate non fondu, de quelques particules vitrifiées, laisse supposer que la transformation en pyrophosphate n'a pas été complète comme le confirme la perte de poids qui correspond à un taux de transformation du méta- en pyrophosphate égal à 94,85 p. 100.

Il semble que des phénomènes d'enrobages empêchent la diffusion de l'anhydride phosphorique et limitent la réaction et que la transformation totale nécessiterait des durées de chauffe infiniment plus grandes. Ne disposant pas de four dépassant  $1\,300^{\circ}$ , il ne nous a pas été possible d'étudier la pyrolyse du pyrophosphate de baryum.

**Pyrolyse du métaphosphate de calcium.** — Une série d'essais analogues portant aussi bien sur le métaphosphate obtenu par décomposition du phosphate monocalcique monohydraté que sur celui préparé à partir du sel anhydre nous a permis de mettre en évidence un début de décomposition vers  $910^{\circ}$ . Ceci est à rapprocher de l'observation de Larson (58) qui a constaté que le phosphate monocalcique chauffé longtemps sur un bec Meker accuse une perte au feu supérieure à celle résultant de l'élimination de l'eau d'hydratation et de constitution et il suppose la formation de pyrophosphate avec élimination d'anhydride phosphorique selon la réaction :



Néanmoins la décomposition est très lente à cette température et il est nécessaire de conduire les essais à des températures supérieures.

Nous donnons les résultats relatifs à trois chauffes successives de 7 heures sur le même échantillon obtenu à partir de phosphate monocalcique monohydraté.

Température de l'essai	Perte de poids	Taux de transformation méta-pyro
1 000°	21,3	59,5
1 000°	28,4	78,9
1 170°	30,6	85,3

Même dans ces conditions on constate que la transformation du méta en pyro n'est pas totale ainsi que le montrent la perte de poids et l'aspect du solide obtenu où apparaissent au sein d'un peu de métaphosphate vitrifié des plages blanchâtres et opaques de pyrophosphate cristallin qui demeure solide à ces températures, puisque son point de fusion est fixé selon les auteurs à  $1\,230^{\circ}$  (Dieckmann et Houdremont (63)),  $1\,250^{\circ}$  (Nielsen (65)) ou  $1\,300^{\circ}$  (Trömel et Möller (66)).

Il semble que la transformation totale soit cette fois encore limitée par les phénomènes d'enrobages.

Nous avons répété ces essais de pyrolyse du métaphosphate de calcium sur un échantillon obtenu à partir du phosphate monocalcique anhydre et nous avons obtenu des résultats analogues. Un anneau d'anhydride phosphorique apparaît nettement aux alentours de  $950^{\circ}$ . Une chauffe de 6 heures à  $960^{\circ}$  conduit à une perte de poids de 19,4 p. 100 correspondant à une transformation de 54,2 p. 100 du métaphosphate en pyrophosphate. Le taux de transformation atteint

78,4 p. 100 après une chauffe de 7 heures à 1 000°. L'aspect du résidu est le même que dans les essais précédents.

**Pyrolyse du pyrophosphate de calcium.** — Un échantillon chauffé 1 heure à 1 260° a subi une perte de poids de 9,28 p. 100 indiquant une nette décomposition du pyrophosphate. L'échantillon a été ensuite soumis à des chauffes répétées à 1 215° avec les résultats suivants :

Durée de chauffe	Perte de poids	Taux de transformation en phosphate tribasique
5 heures	14,94 p. 100	80,2 p. 100
2    »	16,62    »	89,2    »
7    »	17,34    »	33,1    »

Il semble donc qu'au-dessus de 1 200°, le pyrophosphate de calcium stable à 950°-970° (Larson (58)) et qui d'après ce que nous avons observé précédemment n'est pas encore décomposé à 1 170°, se transforme en phosphate tribasique.

Nous donnons ci-après les radiogrammes d'un phosphate tribasique presque pur résultant de la pyrolyse à 95 p. 100 du métaphosphate de calcium à une température supérieure à 1 200° (Planche IV, cliché 1) et celui d'un pyrophosphate de calcium (Planche IV, cliché 2) préparé par déshydratation de la brushite.

**Remarques sur les essais effectués.** — 1° Il convient de noter que le fait d'effectuer les pyrolyses sous vide ne doit pas influencer sur les équilibres de dissociation. En effet, des réactions telles que :



et :



se font sans changement de volume appréciable et l'influence de la pression est nulle, à la différence de ce que l'on peut prévoir lors de la pyrolyse des arsénates où l'anhydride arsénique formé est lui-même capable de se dissocier en  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  (Guérin et Boulitrop (67)).

Toutefois, le vide augmente sensiblement la vitesse de réaction en favorisant la migration des molécules d'anhydride phosphorique.

2° Il est difficile de déterminer un seuil de température pour chacune des réactions étudiées, l'observation du début de l'apparition de l'anhydride phosphorique sublimé étant plus imprécise qu'une mesure de débit gazeux (cas de la pyrolyse des arsénates) et les phénomènes d'enrobage rendant très difficile la technique de chauffage par paliers successifs pour préciser la température du début de dissociation.



## CONCLUSIONS

Les recherches précédemment exposées ont permis d'ajouter à nos connaissances sur les phosphates de baryum et de calcium, un certain nombre de faits nouveaux que nous résumerons ainsi :

1° L'étude du système  $P_2O_5 - OBa - OH_2$  à la température ordinaire, par la méthode des « restes » complétée par l'analyse directe et l'examen des spectres de rayons X nous a conduit à caractériser quatre sels dont nous avons déterminé les domaines de stabilité et précisé les propriétés :

Phase solide	Solution en p. 100			
	pH	$P_2O_5$ p. 100	OBa p. 100	Rap. mol. OBa mol. $P_2O_5$
$P_2O_5.OBa.2OH_2$ . . . . .	1	21,4	11,4	0,493
$P_2O_5.2OBa.OH_2$ . . . . .	7,2	0,0013	0,0047	3,35
$P_2O_5.3OBa$ . . . . .	12	traces	0,26	—
$3P_2O_5.10OBa.xOH_2$ Ag. . . . .	13	traces	3,1	—
$(OH)_2Ba.8OH_2$ . . . . .				

2° Ces résultats sont confirmés par l'allure de la courbe de neutralisation de la baryte par l'acide phosphorique.

3° Il ne paraît pas exister de sel acide comparable à l'arséniate  $2As_2O_5.OBa.3OH_2$  (H. Guérin (68)), tandis que l'on a caractérisé un sel basique auquel ne correspond pas d'arséniate de baryum.

4° L'étude du système  $P_2O_5 - OCa - OH_2$  par la méthode des « restes » s'est avérée délicate étant donné la grande inertie chimique du système en milieu basique et l'importance des phénomènes d'adsorption.

En étudiant l'hydrolyse du phosphate bicalcique à différentes températures, et en nous aidant de l'examen des spectres de rayons X, nous n'avons pu caractériser avec certitude que trois sels dans les domaines neutre et basique :

- l'orthophosphate bicalcique bihydraté ou brushite :  $P_2O_5.2OCa.5OH_2$  ;
- l'orthophosphate bicalcique anhydre ou monétite :  $P_2O_5.2OCa.OH_2$  ;
- l'hydroxyapatite :  $3P_2O_5.10OCa.9OH_2$ .



PLANCHE IV

(Le cliché 1 est identique à celui du phosphate tricalcique  $\gamma$   
préparé par Chaudron et Walleys (45)).



5° Les propriétés adsorbantes de ce dernier composé pourraient permettre d'expliquer la présence dans le domaine basique de mélanges de phosphate bicalcique et d'hydroxyapatite, en équilibre apparent avec des solutions de composition variable.

6° Le biphosphate pentacalcique  $2P_2O_5 \cdot 5Ca \cdot 10OH_2$  signalé par Jolibois n'a pu être caractérisé et constituerait vraisemblablement une phase métastable alors que l'arséniate correspondant possède un domaine de stabilité propre dans le système  $As_2O_5 - OCa - OH_2$  (H. Guérin) (31). L'existence du phosphate tricalcique nous paraît improbable et nous avons été amenés à considérer les précipités des domaines neutre et basique comme constitués par de l'hydroxyapatite ayant adsorbé de la chaux ou de l'anhydride phosphorique et pouvant éventuellement être mélangée à du phosphate bicalcique.

7° L'étude de l'action de la chaleur sur les phosphates examinés montre que :

a) Le métaphosphate de baryum dont nous avons déterminé le point de fusion ( $845^\circ \pm 5^\circ$ ) se décompose dans le vide dès  $1200^\circ$  en donnant du pyrophosphate de baryum qui s'est avéré stable jusqu'à  $1300^\circ$ . On n'a pu mettre en évidence le sel correspondant à l'arséniate sesquibarytique  $2As_2O_5 \cdot 3Ba$  signalé par H. Guérin (69).

b) Le métaphosphate de calcium se transforme dès  $910^\circ$  en pyrophosphate de calcium qui se décompose entre  $1200^\circ$  et  $1300^\circ$  avec formation de phosphate tricalcique.

[Travail exécuté au Laboratoire de Chimie Industrielle Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy (Meurthe et Moselle)].

## BIBLIOGRAPHIE

1. TARTAR et LORAH. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1091-1096.
  2. BERTHELOT et LOUGUININE. — *Ann. Chim. Phys.*, 1876 [5], **9**, 33-35.
  3. BLAREZ. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1886, **103**, 267.
  4. WOYCZYNSKI. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1894, **6**, 310-311.
  5. TARTAR, LORAH et WOOD. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1097-1106.
  6. SANFOURCHE. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, **53**, 951-963.
  7. KLEMENT et DIHN. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1938, **240**, 31-39.
  8. SCHREINEMACKERS. — *Zeitsch. für physikal. Chem.*, 1893, **11**, 75-109.
  9. H. GUÉRIN. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 129-130.
  10. H. GUÉRIN et A. ARTUR. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 562-563.
  11. STOCKLASA. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1893, **3**, 71.
  12. JOLY. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1883, **97**, 1480-1483 ; 1884, **98**, 1274-1276.
  13. PALLU. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1931, **192**, 942-944 ; 1931, **193**, 110.
- Ann. de Chim.*, 12<sup>e</sup> série, t. 10 (Novembre-Décembre 1955).

14. BENRATH. — *Journ. für prakt. Chemie*, 1905 [2], **72**, 241.
15. KLEMENT et TROMMEL. — *Hopp. Seyler's Zeitsch. Physiolog. Chem.*, 1932, **213**, 263.
16. TRAUBE. — *Bericht*, 1891, **24**, 1765.
17. OUVREARD. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1888, **106**, 1599-1601; *Ann. Chim. Physique*, 1889 [6], **16**, 298-299.
18. BERTHELOT. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1886, **103**, 913-914.
19. JOLY. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1887, **104**, 1702-1705.
20. VILLIERS. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1887, **104**, 1103-1106.
21. DE SCHULTEN. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1883, **39**, 501.
22. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, 1887 [6], **11**, 355-357.
23. CAMERON et SEIDELL. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 1503-1512.
24. CAMERON et BELL. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 1512-1514.
25. BASSETT. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1908, **59**, 1-55.
26. BASSETT. — *Journ. Chem. Soc.*, 1917, **111**, 620-643.
27. KELLY, ELMORE, FARR. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 580-586.
28. BUCH. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1907, **52**, 325-341.
29. JOLY et SOREL. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1894, **118**, 738-741.
30. JOLIBOIS. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1919, **169**, 1161-1163.
31. H. GUÉRIN. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 1016.
32. BERZELIUS. — *Liebig's Annalen.*, 1845, **53**, 286.
33. ARNOLD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 1061-1072.
34. GRAHAM. — *Poggendorf Annalen.*, 1834, **32**, 49.
35. WARRINGTON. — *Journ. Chem. Soc.*, 1866, **19**, 296; 1873, **11**, 983.
36. Voir pour les préparations du « phosphate tricalcique » : *Codex*, 1908, d'après LEBEAU et COURTOIS. — *Traité de Pharmacie chimique*, 1929. LARSON. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 1935, **7**, 401-406. GRÜNWALD. — *Journ. biolog. Chem.*, 1942, **143**, 703-710. DANNELL et FRÖHLICH. — *Zeitschr. für anorg. Chem.*, 1930, **36**, 302-305. JOLIBOIS. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1919, **169**, 1161-1163. TARTAR et LORAH. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1099. MAC INTYRE, PALMER et MARSHALL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 164-169. CHAUDRON et WALLEYS. — *Ann. Chimie*, 1952 [12], **7**, 808-848.
37. HODGE, LE FÈVRE, BALE. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 1938, **10**, 156-161.
38. KÖRBER et TRÖMEL. — *Zeitsch. für Elektrochemie*, 1932, **38**, 578-582.
39. SHEAR, KRAMER. — *Journ. biolog. Chem.*, 1928, **79**, 147.
40. MELON et DALLEMAGNE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1947, **56**, 180-207.
41. DALLEMAGNE. — *Nature*, 1948, **161**, 115.
42. HIRSCHMANN, SOBEL, KRAMER, FANKUCHEN. — *Journ. biolog. Chem.*, 1947, **171**, 185.
43. DALLEMAGNE, BRASSEUR, MELON. — *Bull. Soc. Chim. biolog.*, 1949, **31**, 425-431; *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 109-116. Voir aussi : Colloque international des réactions à l'état solide. *C. N. R. S.*, Paris.
44. DALLEMAGNE. — L'os et les mécanismes de sa formation. *Journal de physiologie*, 1951, **43**, 425-515.
45. CHAUDRON et WALLEYS. — *Ann. Chim.*, 1952 [12], **7**, 808-848.
46. SANFOURCHE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 951-963.
47. SANFOURCHE et FOCET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 963-969.



48. WILSON. — *Analyst.*, 1951, **76**, 899, 57.
  49. SCHLOESING. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1900, **131**, 213-214.
  50. RINDELL. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1902, **134**, 112-114.
  51. SANFOURCHE et HENRY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1210-1217; *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1940-1942.
  52. SCHLEEDÉ, SCHMIDT, KINDT. — *Zeitsch. für Elektrochemie*, 1932, **38**, 633-641.
  53. HAYEK, MÜLLNER, KOLLER. — *Monatshefte für Chemie*, 1951 [82], **6**, 959-969.
  54. CHAUDRON et MONTEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 506-511.
  55. LUGG. — *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, 297; *Chem. Zentr.*, 1931 [2], **32**, 97.
  56. A. GUINIER. — *Ann. Phys.*, 1939 [11], **12**, 161-237.
  57. R. FAIVRE. — *Métaux et Corrosion*, 1947, n° 258, 21-27.
  58. LARSON. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1935, **7**, 401-406.
  59. H. GUÉRIN, J. MASSON, P. MATTRAT, R. BOULITROP, C. DUC-MAUGE, R. MARTIN, R. MAS. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, 444.
  60. BERZELIUS. — *Ann. Chim. Phys.*, 1816, **2**, 155.
  61. BOULLÉ. — *Ann. Chim.*, 1942, **17**, 213-267.
  62. BASSETT. — *Proc. Chem. Soc.*, **22**, 315; *Chem. Zentral.*, 1907, **1**, 1241; *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1907, **53**, 34.
  63. DIECKMANN et HOUDREMONT. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1922, **120**, 129.
  64. BIRNBAUM. — *Bericht*, 1873, **6**, 898; *Kristal Zeitsch. Chem.*, 1871 [2], **7**, 131.
  65. NIELSEN. — *Ferrum neue Folge Metallurgie*, 1913, 1097; *Chem. Zentral.*, 1913, **1**, 1264.
  66. TRÔMEL et MÖLLER. — *Zeitsch. für anorg. Chem.*, 1932, **206**, 227.
  67. H. GUÉRIN et BOULITROP. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 83-85.
  68. H. GUÉRIN. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1300-1302. Contribution à l'étude des arsénates alcalino-terreux. Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Paris, 1937.
  69. H. GUÉRIN. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 1472-1481.
-

# CONTRIBUTION

## A L'ÉTUDE DU NITRATE D'AMMONIUM

### ET DE SES SOLUTIONS SOLIDES (\*)

Par J. MORAND

#### INTRODUCTION

Le nitrate d'ammonium est un composé de grande importance industrielle : c'est par centaines de tonnes qu'il est produit chaque jour. De nombreuses techniques de fabrication ont été mises au point qui visent à présenter le nitrate sous une forme bien adaptée à ses applications et à éviter les graves inconvénients qui résultent de la prise en masse.

Le nitrate d'ammonium est aussi un sel qui attire le physico-chimiste ; il possède en effet de nombreuses transformations dont les caractères apparaissent très différents. Comme tous les sels d'ammonium, le nitrate présente des transitions dues au groupe  $\text{NH}_4$ , mais on ne peut rendre ce groupe complexe responsable de toutes les transformations. Nous avons repris l'étude des transformations du nitrate d'ammonium dans le but d'en élucider le mécanisme.

Etudier le nitrate pur, ne nous aurait apporté que la confirmation des documents recueillis par nos devanciers. Nous avons recherché des faits nouveaux en étudiant les solutions solides qu'il peut donner par substitution de l'un de ses ions. Ces tentatives ont parfaitement réussi quand nous avons cherché à substituer l'ion  $\text{NH}_4$  par un ion monovalent, mais le groupe  $\text{NO}_3$  n'a pu être remplacé. L'examen par rayons X et l'analyse thermique différentielle des solutions solides sur  $\text{NH}_4$  ont montré que les températures des différents points de transition réagissaient différemment du fait de la substitution : c'est ce qui nous a permis d'expliquer certains mécanismes de transformation.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille le 21 décembre 1954 pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

Notre travail sera exposé en trois chapitres distincts :

I. — Etude par analyse thermique différentielle des transformations du nitrate d'ammonium pur.

II. — Etude de quelques solutions solides du nitrate d'ammonium.

III. — Interprétation du mécanisme de transformation du nitrate d'ammonium.

Un appendice résumera quelques renseignements sur les associations moléculaires que le nitrate d'ammonium donne avec le métaphosphate de sodium et avec certains colorants comme l'acide Magenta.

## CHAPITRE PREMIER

### Etude par analyse thermique différentielle des transformations du nitrate d'ammonium pur.

**Introduction.** — Parmi les sels d'ammonium, le nitrate semble au point de vue physicochimique se distinguer par le grand nombre des transformations qu'il présente entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $170^{\circ}\text{C}$ , température de sa fusion.

TABLEAU

Modifications	V	IV	III	II	I
Zone de stabilité	$\begin{matrix} < -16^{\circ} \\ \text{ou} < -18^{\circ} \end{matrix}$	$\begin{matrix} -16^{\circ} \text{ à } 32^{\circ} \\ -18^{\circ} \text{ à } 32^{\circ} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 32^{\circ} \text{ à } 82^{\circ} \\ 33^{\circ} \text{ à } 82^{\circ} \end{matrix}$	$82^{\circ} \text{ à } 125^{\circ}$	$\begin{matrix} 125^{\circ} \\ \text{à } 170^{\circ} \end{matrix}$
Système cristallin	Quadratique (1) ou hexagonal (5)	Orthorhombique (5) (6)	Monoclinique (pseudo-quadratique (1) ou orthorhombique) (5)	Quadratique ou hexagonal	Cubique
Paramètres en Å	$\begin{matrix} a=b=5,75 \\ c=15,9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a=5,75 \\ b=5,45 \text{ (5)} \\ c=4,96 \\ \text{ou} \\ a=4,92 \\ b=5,43 \text{ (6)} \\ c=5,73 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a=7,06 \\ b=7,66 \\ c=5,80 \end{matrix}$	$\begin{matrix} a=b=5,75 \\ c=5,00 \end{matrix}$	$a=4,40$

Grâce à des études déjà anciennes, datant de la période 1905-1923 (1 à 4) et à des recherches récentes (5 et 6) le tableau de ses transformations peut être ainsi dressé (tableau ci-dessus). Il ressort de ce tableau

que le nitrate présente 5 modifications allotropiques que l'on désigne couramment par les chiffres I, II, III, IV et V. La variété qui cristallise du sel fondu à 170° est cubique (forme I). Elle se transforme vers 125° dans la forme II qui serait quadratique ou hexagonale. Il lui succède aux environs de 82° une variété III (orthorhombique ou monoclinique) qui vers 32° donne la forme IV orthorhombique stable jusque vers — 16°, température où apparaît la forme V (quadratique ou hexagonale).

Les études anciennes ont été faites par des méthodes très différentes : il en résulte un léger désaccord pour les valeurs des températures des différentes transformations. F. Wallerant (1) a déterminé les températures caractéristiques du nitrate d'ammonium par observation au microscope du faciès des cristaux, faciès qui se modifie lors du passage d'une forme à une autre. Behn (2) ainsi que Cohen et Kooy (3) ont utilisé l'analyse thermodilatométrique : le nitrate était immergé dans un liquide ne le dissolvant pas (essence de térébenthine) contenu dans un dilatomètre à tige, et l'on suit ainsi de façon précise la variation du volume total en fonction de la température. Ces auteurs signalent dans leurs comptes rendus d'expérience un fait particulièrement intéressant : le passage III → II se fait avec contraction. Hendricks et ses collaborateurs (5) ont étudié le nitrate d'ammonium au moyen du microscope pétrographique muni d'une plaquette chauffante, les températures étant repérées par un couple thermoélectrique. Il convient également de signaler l'étude de Bridgmann (4) déterminant l'influence de la pression sur les températures des points de transformation.

Des discordances apparaissent aussi dans la détermination du système cristallin : Hendricks (5) et Wallerant (1) sont en désaccord pour les structures des formes IV, III et II. Notons également que pour la forme IV orthorhombique, Hendricks (5) et West (6) proposent des systèmes de paramètres légèrement différents mais inversés en ce qui concerne les valeurs de *b* et *c*.

Malgré ces divergences de détail, les différentes transformations semblaient bien établies : mais l'on ne s'était guère inquiété d'en interpréter le mécanisme. Cependant, les études récentes sur les halogénures d'ammonium (7) apportaient des faits nouveaux : la possibilité de transformation par changement de position des tétraèdres (NH<sub>4</sub>) ou transition par rotation. Nous avons entrepris nos recherches avec l'idée que d'une part le groupe (NH<sub>4</sub>), d'autre part le groupe (NO<sub>3</sub>) pouvaient, étant donné leur symétrie propre, provoquer par leur déplacement des transformations cristallines. Mais il fallait avant toute spéculation accumuler les faits très précis relatifs à ces transformations. Ceux-ci nous ont été donnés par l'analyse thermique différentielle et l'examen aux rayons X.

**Étude des transformations par analyse thermique différentielle.** — La meilleure technique d'étude des transformations allotropiques est basée sur l'analyse thermique qui consiste à examiner en fonction du temps la variation de la température d'un corps auquel on fournit des quantités de chaleur constantes pendant des temps successifs égaux. De façon à avoir une méthode plus sensible, on opère généralement en analyse thermique différentielle : on compare alors la température du corps à celle d'un étalon convenablement choisi.

**Appareillage.** — Nous avons utilisé l'appareil classique Saladin-Le Châtelier muni d'un enregistreur de coordonnées. Cet appareil fournit directement sur des plaques photographiques 13/18, en fonction de la température  $T$  d'un étalon, la différence  $T - t = \Delta T$  entre la température de l'étalon et celle  $t$  de l'échantillon, étalon et échantillon étant placés dans la zone homogène d'un four chauffé électriquement. Pour avoir une grande sensibilité, nous avons employé, au lieu des couples habituels en Pt/Pt-Rh, des couples thermoélectriques constitués au moyen de fils d'alliages spéciaux au Ni/Cr : ATE et BTE d'Imphy.

Nous avons adapté l'appareil à l'étude particulière du nitrate d'ammonium :

1) Nous devons explorer une zone de température allant de la température ordinaire jusqu'à  $170^\circ$ , température de fusion du nitrate. Un couple simple ATE-BTE avec sa soudure plongeant dans l'étalon nous fournit la température d'expérience. En le schuntant convenablement nous pouvons étaler l'intervalle de température sur les 18 cm de l'axe d'abscisses des courbes réalisées. Un étalonnage préalable nous permet de graduer cet axe en repérant les déviations en fonction de la température.

2) Choix de l'étalon. L'étalon doit être convenablement choisi et ne posséder, dans le domaine de température exploré, aucune transformation. Le carbonate de soude anhydre répondant bien à cette exigence a été utilisé. Sa chaleur spécifique de  $0,275 \text{ cal/g}$  est proche de celle du nitrate que l'on peut fixer vers  $0,400$ . Les valeurs données dans le Gmelin (8) pour les chaleurs spécifiques des différentes formes sont comprises entre  $0,407$  et  $0,535$ .

Pour réaliser une symétrie thermique, les masses des échantillons étalon et témoin sont prises dans un rapport inverse des chaleurs spécifiques. Nous avons donc opéré constamment avec les quantités suivantes de produit :  $1,5 \text{ g}$  de nitrate d'ammonium et  $2 \text{ g}$  de carbonate de soude. Ces deux sels ont leurs conductibilités suffisamment voisines pour qu'il n'en résulte aucun déséquilibre thermique.

3) Le couple différentiel ATE//BTE//ATE a l'une de ses soudures plongeant dans l'échantillon et l'autre dans l'étalon. Il nous fixe la



différence  $\Delta T = T - t$ . Cet écart  $\Delta T$  aux différents points de transformation est important et très repérable, les chaleurs latentes étant notables. Le tableau suivant donne les chaleurs de transformation exprimées en calories par gramme et mesurées par différents auteurs.

Changements de phases	Hendricks (5)	Bridgmann (4)	Wallerant (1)	Behm (2)
V $\rightarrow$ IV				— 1,62
IV $\rightarrow$ III	— 5,02	— 4,66	— 4,99	
III $\rightarrow$ II	— 5,3	— 3,98	— 3,87	
II $\rightarrow$ I	— 11,86	— 12,95	— 12,24	

La transformation IV  $\rightarrow$  III, qui absorbe dans les 5 cal par gramme, crée ici, dans les conditions d'expérience un effet endothermique d'environ 7,5 cal et nous obtenons sur nos courbes enregistrées des anomalies d'environ 11 mm de hauteur donc parfaitement visibles.

4) De manière à avoir un échauffement régulier lors des expériences, le chauffage du four est réalisé au moyen d'un rhéostat automatique. La température s'élève ainsi jusqu'à 170° en 3 heures avec une vitesse sensiblement constante de 1 degré par minute.

5) La plus grande partie de nos essais a été réalisée à température supérieure à la température ordinaire. Il convient toutefois de noter les particularités de montage lors des essais à basse température. Après un étalonnage du couple température, nous avons enregistré des courbes lors du réchauffement progressif de l'ensemble étalon-échantillon préalablement refroidi à — 60° par un mélange neige carbonique-acétone.

Avec toutes ces précautions, les courbes obtenues ont été parfaitement lisibles et leurs interprétations très faciles comme le montrent les figures 1, 2, 3, 4 et 5.

**Résultats.** — Nous avons enregistré un certain nombre de cycles sur des nitrates de différentes sources. Les résultats obtenus, soit avec le nitrate pur (Prolabo), soit avec un produit industriel de la Société de Produits chimiques et Explosifs (usine de Billy-Berclau) qui pourrait contenir quelques impuretés (sels de calcium par exemple) sont en complet accord. Voici les résultats obtenus dans différents cycles :

La figure 1 représente un chauffage jusqu'à  $160^{\circ}$  environ suivi d'un refroidissement à température ambiante. Il nous montre nettement les trois passages  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ ,  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  respectivement aux températures de :  $32^{\circ}$ ,

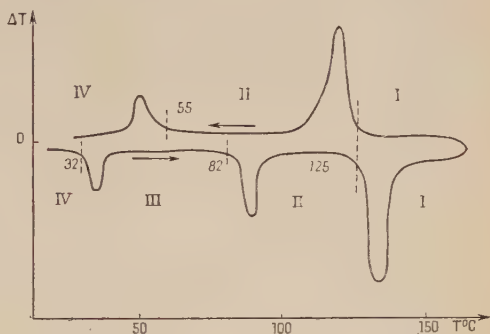


Fig. 1.

La vitesse de chauffe étant uniforme, nous pouvons comparer les chaleurs latentes de transformation. En admettant que celles-ci soient proportionnelles aux surfaces des anomalies, il apparaît nettement que la chaleur de transformation  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  est de beaucoup plus importante que celle qui correspond aux premiers passages, faits en bon accord avec les résultats déjà connus.

Au refroidissement, deux transformations seulement apparaissent.

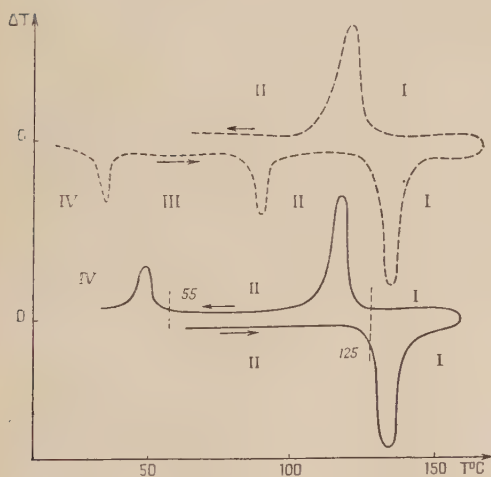


Fig. 2.

La première est le passage  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  réversible avec faible hystérèse vers  $125^{\circ}$ . La deuxième anomalie a lieu vers  $55^{\circ}$  et correspond à un passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  comme le montre l'examen aux rayons X de la forme obtenue à température ambiante après refroidissement.

Pour confirmer ce passage direct, nous avons été amenés à réaliser des cycles plus réduits en explorant chaque transformation.

La figure 2 : après un chauffage à  $150^{\circ}$ , nous avons arrêté le refroidissement vers  $60^{\circ}$  avant la deuxième anomalie (chauffage et refroidissement figurent au pointillé). Le nouveau chauffage à partir de cette température nous révèle une seule trans-

formation à  $125^{\circ}$ . Cette anomalie est semblable en position et en grandeur au passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  obtenu dans le cycle n° 1. Il ne se produit aucune transformation vers  $82^{\circ}$ , température normale du passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$ . Nous sommes donc vers  $60^{\circ}$  en forme II, la forme III n'est pas obtenue lors du refroidissement et l'anomalie signalée vers  $55^{\circ}$  est bien due au passage  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ .

Nous pouvons constater d'après les deux cycles précédents que vers  $100^{\circ}$  le nitrate d'ammonium aussi bien au chauffage qu'au refroidissement est en forme II. Aussi dans la figure 3 avons-nous arrêté notre chauffage vers  $110^{\circ}$ . Nous notons les passages  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , et  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  au chauffage tandis qu'au refroidissement une seule anomalie à  $55^{\circ}$  nous signale le passage  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  en accord avec les données des cycles n° 1 et n° 2.

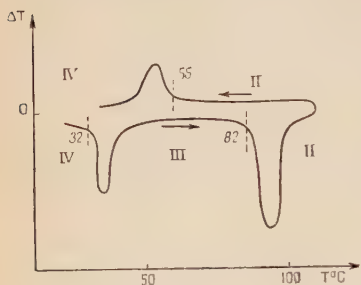


Fig. 3.

La figure 4 est l'enregistrement de la transformation  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ . Cette transformation réversible se produit avec une légère hystérèse au refroidissement.

Nous avons voulu dans la figure 5 enregistrer le passage  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$  vers  $-18^{\circ}$  ou  $-16^{\circ}$ . Pour ce faire, étalon et échantillon ont été

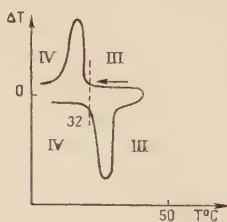


Fig. 4.

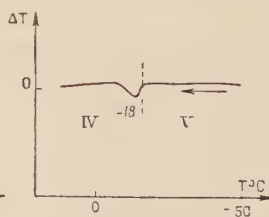


Fig. 5.

refroidis vers  $-60^{\circ}$  par un mélange neige carbonique-acétone. Le réchauffage spontané permet de noter un effet endothermique ( $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ ) à  $-18^{\circ}$ .

**Conclusion.** — L'application de l'analyse thermique différentielle aux transformations du nitrate d'ammonium donne donc les résultats suivants :

AU POINT DE VUE DES TEMPÉRATURES CARACTÉRISTIQUES : Nos résultats

sont en accord avec ceux donnés dans la littérature et déterminés par des méthodes autres que l'analyse thermique différentielle.

Transitions	V $\rightarrow$ IV	IV $\rightarrow$ III	III $\rightarrow$ II	II $\rightarrow$ I	Méthode d'étude
Températures observées lors des différentes études	— 16°	32°	82°	125°	Optique : Wallerant (1)
	— 18°	32°	83°	126°	Dilatométrique : Behn (2)
	— 18°	32°3	84°2	125°2	Microscope : Hendricks (5)
	— 18°	32°	32°	125°	Analyse thermique différentielle

AU POINT DE VUE DE LA RÉVERSIBILITÉ DES TRANSFORMATIONS. — Un fait nouveau apparaît : c'est lors du refroidissement le passage direct II  $\rightarrow$  IV vers 55°. Il est à signaler que ce passage direct a déjà été observé sous pression supérieure à la pression ordinaire. Bridgmann dans son diagramme (fig. 6) représentant l'influence de la pression sur les points de transformation indique un passage direct IV  $\rightarrow$  II pour des pressions supérieures à  $1,5 \cdot 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>. On peut remarquer que si nous prolongeons jusqu'à pression ordinaire la droite donnant la température de ce passage en fonction de la pression, nous retrouvons une température de 55°. Ceci confirme bien nos observations.

Avec les seules données acquises jusqu'ici, nous ne pouvons expliquer ce passage direct et les mécanismes des transformations. Nous avons pensé, pour obtenir quelque éclaircissement, à examiner l'action sur les températures caractéristiques de la mise en solution solide d'autres sels dans le nitrate d'ammonium.

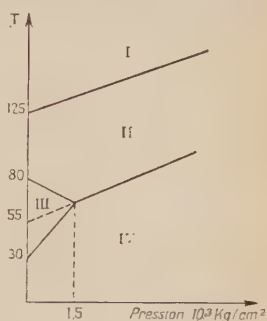


Fig. 6.

## CHAPITRE II

Etude de quelques solutions solides  
du nitrate d'ammonium.

On est surpris, en consultant la littérature, de constater la rareté des études systématiques des phénomènes de substitutions dans les sels minéraux. On peut cependant citer l'étude des solutions solides des halogénures d'ammonium (9 à 13) : ces études ont conduit à des déductions pleines d'intérêt quant au comportement de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  et au mécanisme des transformations dans les halogénures.

Nous avons pensé que, dans le nitrate d'ammonium, la substitution de l'ion complexe  $(\text{NH}_4)^+$  par des ions simples monovalents modifierait les caractères des transformations et apporterait des éléments susceptibles d'en éclairer l'origine. Il nous a semblé aussi que le rôle de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  dans les transformations de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  serait éclairé par une étude des solutions solides où les groupes  $(\text{NO}_3)^-$  auraient été substitués par des ions  $(\text{XO}_3)^-$ .

Le présent chapitre a pour but l'étude de ces solutions solides.

**Substitution de l'ion ammonium par l'ion potassium.** — Si l'on veut réaliser la substitution des ions  $(\text{NH}_4)^+$ , il faut choisir des ions monovalents de rayon ionique assez proche de celui de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$ . L'ion  $\text{K}^+$  a un rayon ionique suffisamment voisin (voir tableau) de celui de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  et l'on sait que des substitutions de  $(\text{NH}_4)^+$  par  $\text{K}^+$  ont déjà été réalisées dans le système  $\text{NH}_4\text{I} - \text{KI}$  (14). Nous avons préparé les solutions solides du type :



et nous les avons étudiées.

Nature de l'ion, . .	Na+	K+	$(\text{NH}_4)^+$	Rb+	Cs+	Tl+
Rayon ionique Å . .	0,98	1,33	1,48	1,48	1,65	1,50

**Préparation des solutions solides** ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ ). — Nous avons obtenu ces solutions solides :

*Par cristallisation de solutions.* — Des solutions titrées de



$\text{NO}_3\text{K}$  et  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  ont été préparées. Par mélange de quantités calculées des solutions de ces deux sels et évaporation lente jusqu'à sec, on obtient une phase unique homogène. Les diagrammes obtenus aux rayons X ne révèlent la présence que d'un seul système de raies bien définies, tout au moins jusqu'à une certaine teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$ .

*Par fusion et cristallisation.* — Ces solutions solides peuvent également être préparées par fusion du mélange de ces deux sels à température inférieure à leurs températures de décomposition et refroidissement très lent. Les diagrammes X montrent que les solutions solides obtenues sont homogènes : l'analyse thermique différentielle donne des résultats identiques pour une solution solide de même composition, qu'elle ait été préparée par l'une ou l'autre méthode.

*Etude par analyse thermique différentielle.* — Les études par analyse thermique différentielle des solutions solides de  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$  ont été réalisées

de la même façon que celle du nitrate pur. L'appareil Saladin-Le Chatelier a été utilisé dans les mêmes conditions qu'au chapitre premier : même vitesse de chauffe, couples thermo-électriques identiques, poids d'échantillon et d'étalon semblables.

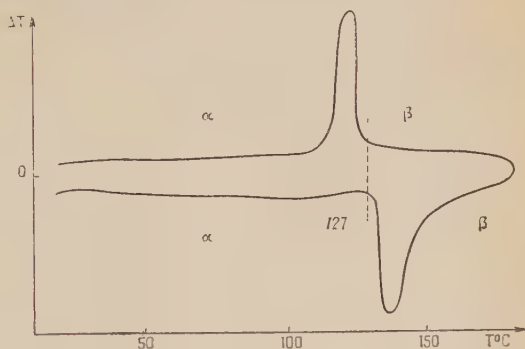


Fig. 7.

Les courbes obtenues sont toutes aussi nettes et leur interprétation aussi facile.

Il nous a paru indispensable de connaître les caractères du nitrate de potassium pur. Ce nitrate présente deux variétés allotropiques : la forme  $\alpha$  orthorhombique et la forme  $\beta$  rhomboédrique. Le passage de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  est réversible et se fait à une température de  $127^\circ$ . Les courbes d'analyse thermique différentielle présentent au chauffage comme au refroidissement une seule anomalie (fig. 7).

Les solutions solides  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$  fournissent la teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$  des courbes d'analyse thermique différentielle d'allure différente. Nous pouvons ainsi résumer les résultats comme suit :

Les solutions solides dont la teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$  est inférieure à 6 p. 100 en poids présentent des courbes semblables à celle du nitrate pur (fig. 8 et 9) pour des teneurs respectives du  $\text{NO}_3\text{K}$  de 2 p. 100 et 4 p. 100. Nous y retrouvons les trois transformations au chauffage et les deux anomalies au refroidissement mais à des températures modifiées. On remarque que, si au chauffage, le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  voit sa température s'abaisser de  $32^\circ$  à  $29^\circ$  et  $22^\circ$  pour les teneurs de

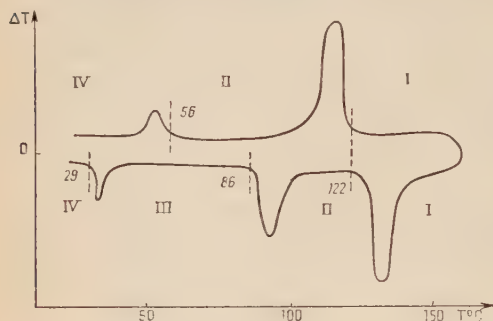


Fig. 8.  
2 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$

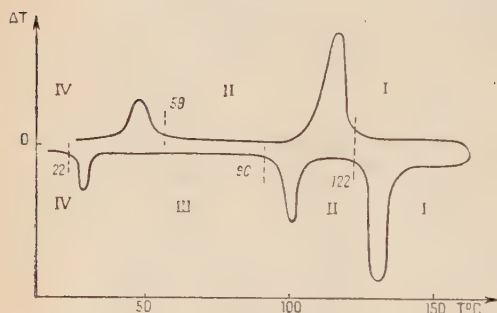


Fig. 9.  
4 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$

2 et 4 p. 100, par contre la température de la transition  $\text{III} \rightarrow \text{II}$ , s'élève de  $82^\circ$  à  $86^\circ$  et  $90^\circ$ . On constate d'autre part sur les courbes de refroidissement que la température de la transformation  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ , d'ailleurs toujours exactement réversible, s'abaisse de  $125^\circ$  vers  $122^\circ$ . Le passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  existe toujours au refroidissement et s'élève de  $55^\circ$  à  $56^\circ$  pour 2 p. 100 et  $59^\circ$  pour 4 p. 100. Cette anomalie se rapproche donc du passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$ .

Pour des teneurs en  $\text{NO}_3\text{K}$  supérieures à 6 p. 100 les solutions solides ne présentent plus que deux anomalies au chauffage et deux au refroidissement (fig. 10 et 11). D'après les résultats précédents qui nous indiquent une chute assez prononcée de la température du passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , nous pouvons conclure que c'est la forme III qui est stable à la température ordinaire. Un deuxième cycle réalisé immédiatement après un chauffage à  $160^\circ$  suivi d'un refroidissement à

température ambiante, donne les mêmes anomalies et les rayons X confirmeront ces résultats.

Fig. 10.  
6,2 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$

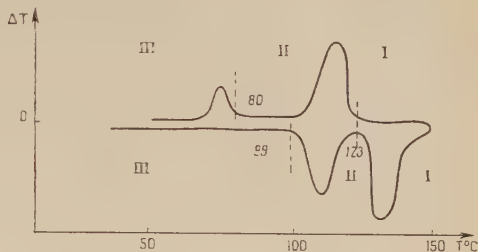
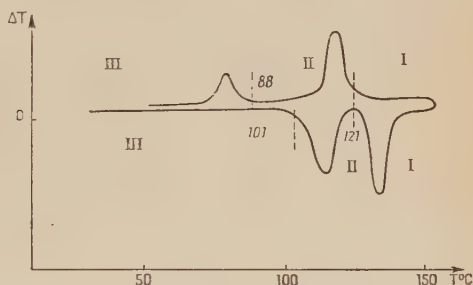


Fig. 11.  
10 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$



Les différentes anomalies observées sont donc les suivantes :

au chauffage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ ,  
au refroidissement  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{III}$ .

Au chauffage, le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  a disparu et au refroidissement le passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  du nitrate d'ammonium pur est remplacé par un passage  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  non encore rencontré. Ainsi, pour une teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$  de 10 p. 100 en poids, nous trouvons un premier passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  vers  $101^\circ$ , suivi d'un second réversible vers  $121^\circ \text{C}$  (fig. 11). Si nous arrêtons le chauffage vers  $110^\circ$ , c'est-à-dire, entre les deux transformations, nous trouvons au refroidissement un passage  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  réversible sans hystérèse (fig. 12).

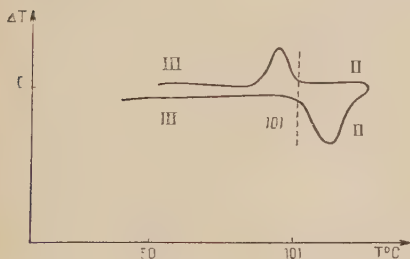


Fig. 12.

Pour ces solutions solides, et ceci est en continuité avec les résultats précédents, si la température du passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  continue à s'élever

pour se stabiliser vers  $106^{\circ}$ , par contre celle du passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  décroît encore et se stabilise vers  $117^{\circ}$ .

Dans l'étude du nitrate pur, nous avons réalisé des cycles à basse température de manière à mettre en évidence la transformation  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$  vers  $-18^{\circ}$ . Dans les mêmes conditions opératoires, des essais semblables ont été faits avec les solutions solides ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ ). Nous avons constaté que jusqu'à la teneur de 6,2 p. 100 la température de la transformation  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$  s'élève et que l'amplitude de l'anomalie thermique diminue. Pour des teneurs supérieures à 6,2 p. 100 en  $\text{NO}_3\text{K}$ , la transformation  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$  a disparu complètement, phénomène analogue à celui que présente le système  $\text{NH}_4\text{I} - \text{KI}$  (14).

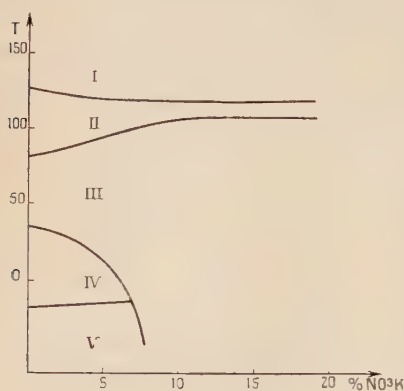


Fig. 13.

**Conclusion.** — La substitution de  $\text{K}^+$  à  $(\text{NH}_4)^+$  dans le nitrate d'ammonium provoque une variation des températures des points de transition, ce que résumant le tableau ci-après et la figure 13.

On voit que :

1° La température du passage forme  $\text{II} \rightarrow$  forme  $\text{I}$  s'abaisse en fonction de la teneur en ion  $\text{K}^+$  et se stabilise vers  $117^{\circ}$  à partir d'une teneur d'environ 15 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$  en poids.

TABLEAU

p. 100 $\text{NO}_3\text{K}$		Températures des différentes transformations					
p. 100 poids	p. 100 mol.	Au chauffage				Au refroidissement	
		$\text{V} \rightarrow \text{IV}$	$\text{IV} \rightarrow \text{III}$	$\text{III} \rightarrow \text{II}$	$\text{II} \rightarrow \text{I}$	$\text{I} \rightarrow \text{II}$	$\text{II} \rightarrow \text{IV}$
0	0	$-18^{\circ}$	$32^{\circ}$	82	$125^{\circ}$	$125^{\circ}$	$55^{\circ}$
2	1,60	$-17$	29	86	122	122	56
4	3,22	$-15$	22	90	122	122	59
6,2	4,87	$-13$		99	123	123	80
10	8,19	—		101	121	121	88
14,2	11,69	—		105	117	117	92
20	16,66	—		106	117	117	93
30	25,53	—		»	»	»	»

2° La transition forme  $\text{III} \rightarrow$  forme  $\text{II}$  voit sa température s'élever pour se fixer vers  $106^{\circ}$  pour des teneurs de 15 à 20 p. 100.

3° La température de la transition IV  $\rightarrow$  III s'abaisse rapidement. Ainsi pour des teneurs supérieures à 6 p. 100, cette température devient inférieure à la température ordinaire. La solution solide ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ ) se trouve alors à température ambiante en forme III.

4° La température de la transformation V  $\rightarrow$  IV s'élève légèrement et la courbe relative à cette transition rencontre celle du passage IV  $\rightarrow$  III vers 7 p. 100, limitant ainsi le domaine d'existence de la forme IV.

**Examen de structure aux rayons X.** — Tous les faits observés par les études thermiques différentielles ont été confirmés par des examens de structure aux rayons X (rayonnement monochromatique  $\text{CuK } \alpha_1$ ).

### DÉPOUILLEMENT I

*Solution solide  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$  à 20 p. 100  $\text{NO}_3\text{K}$*

#### Forme III

N°	Intensité trouvée	<i>d</i> mesurée	Indice des plans	<i>d</i> calculée
1	F	3,855	111	3,868
2	F	3,351	120	3,360
3	TF	3,211	210	3,206
4	TF	3,207	021	3,196
5	MF	2,913	121	2,913
6	F	2,805	211	2,806
7	F	2,607	220	2,595
8	F	2,397	130	2,401
9	TF	2,308	022	2,312
10	MF	2,239	202	2,240
11	M	2,016	320	2,005
12	M	1,645	213	1,655
13	f	1,545	223	1,554
14	M	1,508	133	1,506
15	M	1,488	303	1,494

Les valeurs des paramètres tirées de ce dépouillement sont :

$$a = 7,062 \text{ \AA} \quad b = 7,601 \text{ \AA} \quad c = 5,807 \text{ \AA}$$

N. B. — Notation des intensités : TF = très forte ; F = forte ; M = moyenne ; MF = assez forte ; f = faible.

a) *Jusqu'à une teneur de 5 p. 100 en  $\text{NO}_3\text{K}$ , les clichés indiquent la présence de la forme IV orthorhombique à température ordinaire.*

b) *Pour des teneurs supérieures, les clichés révèlent une nouvelle forme : la structure III orthorhombique. Nous avons dépouillé les*



clichés obtenus pour des teneurs en  $\text{NO}_3\text{K}$  de 6,2 p. 100 et 20 p. 100. Les diagrammes sont semblables et les dépouillements sont en accord avec le tableau relatif aux intensités des plans les plus diffractants donnés par Hendricks (5). Nous indiquons ici le dépouillement type de ces solutions solides en forme III.

On constate, par comparaison avec les résultats donnés par T. H. Goodwin et J. Whestone (15), qui ont établi la structure de la forme III pure à  $42^\circ$ , que les paramètres sont plus faibles. Ceci correspond sans nul doute à l'action de l'ion  $\text{K}^{+1}$  qui a un diamètre plus petit que l'ion  $(\text{NH}_4)^{+1}$  : 1,33 au lieu de 1,48 Å. Voici les valeurs en Å des paramètres du nitrate pur donnés par Goodwin et Whestone et ceux des solutions solides à 6,2 et 20 p. 100 de  $\text{NO}_3\text{K}$ .

Forme III pure	Sol. solide à 6,2 p. 100	Sol. solide à 20 p. 100
$a = 7,14$	$a = 7,101$	$a = 7,062$
$b = 7,65$	$b = 7,626$	$b = 7,601$
$c = 5,83$	$c = 5,822$	$c = 5,807$

c) Pour des teneurs supérieures à 30 p. 100, nous trouvons à côté du diagramme de la forme III, un système de raies caractéristiques de la structure du nitrate de potassium en forme ( $\alpha$ ). La limite de solubilité de  $\text{NO}_3\text{K}$  dans  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  est donc dépassée.

L'étude aux rayons X confirme bien le diagramme  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$  établi par analyse thermique et permet de fixer la limite de solution solide aux environs de 20 p. 100.

**Conclusion.** — Les résultats que nous fournissent les deux méthodes d'investigation : analyse thermique différentielle et examen de structure aux rayons X, employées pour l'étude des solutions solides ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$ ) peuvent se résumer ainsi :

a) La solubilité de  $\text{NO}_3\text{K}$  dans le nitrate d'ammonium est limitée à 20 p. 100 en poids environ.

b) Le domaine de stabilité de la forme IV est fermé. Etant donnée la pente négative très forte de la courbe relative au passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  on peut penser que le domaine de la forme V est, lui aussi, fermé.

c) L'action de la substitution des  $(\text{NH}_4)^+$  par  $\text{K}^+$  est très différente sur la température de transformation : très forte sur la transformation  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , elle apparaît faible sur les passages  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ .

Des essais semblables avec  $\text{NO}_3\text{Na}$  ont été voués à l'échec : l'ion  $\text{Na}^+$  ne peut se substituer à  $(\text{NH}_4)^+$ .

**Substitution de l'ion ammonium par l'ion rubidium.** — L'introduction du rubidium dans la maille du nitrate d'ammonium par substitution sur le groupement ammonium s'est faite comme dans le cas du potassium. Les solutions solides, qu'elles soient obtenues par voie

humide ou par voie sèche, se révèlent identiques par examen aux rayons X et par analyse thermique différentielle.

Jusqu'à une teneur d'environ 30 p. 100 en poids l'examen aux rayons X ne révèle la présence que d'une seule phase. Au delà de cette teneur une seconde phase apparaît : c'est le nitrate de rubidium.

Quelle que soit la teneur de ces solutions solides, les courbes d'analyse thermique différentielle sont identiques à celles du nitrate d'ammonium pur. Nous retrouvons les trois anomalies au chauffage et les deux au refroidissement à des températures rigoureusement semblables. Une seule différence apparaît sur les cycles thermiques réalisés entre  $-60^{\circ}$  et la température ambiante : le passage  $V \rightarrow IV$  a disparu à partir de 10 p. 100. La forme IV a donc son domaine étendu vers les basses températures.

On voit que :

a) L'action du  $Rb^{+}$  est très différente de celle du  $K^{+}$ . Il n'y a aucune modification de la température des transformations  $IV \rightarrow III$ ,  $III \rightarrow II$  et  $II \rightarrow I$ , ni de celle du passage direct  $II \rightarrow IV$ . Ceci provient, sans nul doute, du fait que le rayon ionique du  $Rb^{+}$  est identique à celui du  $(NH_4)^{+}$  (1,48 Å). La substitution des ions  $(NH_4)^{+}$  par des ions  $Rb^{+}$  ne modifie en rien l'organisation du réseau du nitrate d'ammonium pur.

b) Les ions  $Rb^{+}$  font disparaître la transformation  $V \rightarrow IV$  alors qu'ils ne déplacent pas les températures des autres transformations, le passage  $V \rightarrow IV$  apparaît très différent des autres et nous expliquerons ceci dans le chapitre suivant.

**Substitution de l'ion ammonium par l'ion thallium.** — Ces solutions solides ont été préparées comme dans le cas de la substitution par  $K^{+}$  ou  $Rb^{+}$ .

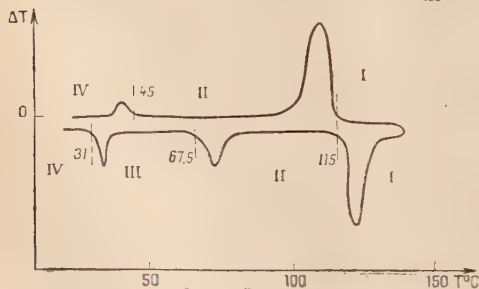
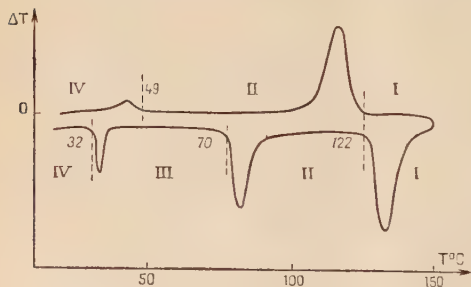
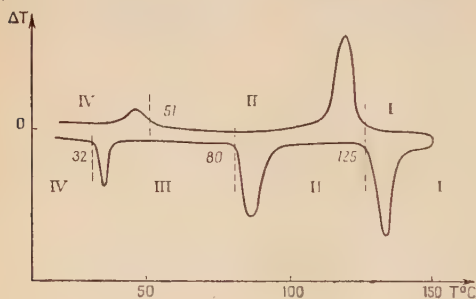
**Etude par analyse thermique différentielle.** — Les courbes d'analyse thermique différentielle permettent de classer ces solutions solides en plusieurs groupes (fig. 14 à 20).

Pour des teneurs assez faibles en  $NO_3Tl$ , allant jusque 12 p. 100 en poids environ, les courbes présentent trois anomalies au chauffage et deux au refroidissement, comme dans le cas du nitrate pur (fig. 14, 15, 16). La température du passage  $IV \rightarrow III$  reste constante à  $32^{\circ}$  ; celles des transitions  $III \rightarrow II$  et  $II \rightarrow I$  s'abaissent abaissement fort pour la transition  $III \rightarrow II$  dont la température tombe de  $82^{\circ}$  à  $67^{\circ}5$  pour une teneur en  $NO_3Tl$  de 9,55 p. 100 et abaissement faible pour la transition  $II \rightarrow I$  toujours réversible.

La température du passage direct  $II \rightarrow IV$  au refroidissement s'abaisse et cette anomalie se rapproche de la zone de température où se situe le passage  $IV \rightarrow III$  (tableau ci-contre).

TABLEAU

Teneur NO <sub>3</sub> Tl p. 100 poids	Températures des différentes transformations						
	Au chauffage				Au refroidissement		
	IV → III	O	III → II	II → I	I → II	II → IV	O
0	32°		82°	125°	125°	55°	
4,83	32		80	125	125	51	
7,30	31		76	122	122	49	
9,55	32		67	115	115	45	
12,68	32	37°5	58	113	113	36	37°5
	IV → II						
15	32	37,5		109	109	32	37,5
17,90	32	37,5		105	105	32	37,5
21		37,5		105	105		37,5

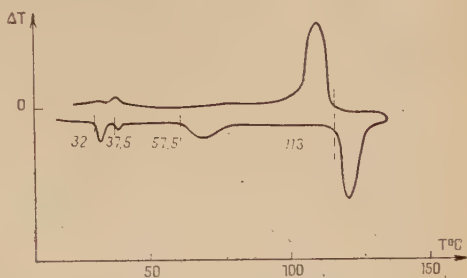
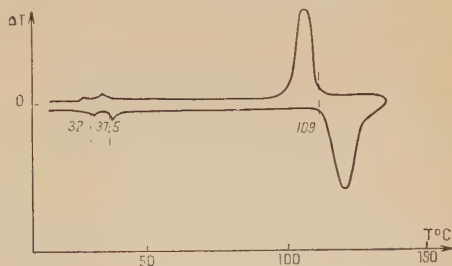
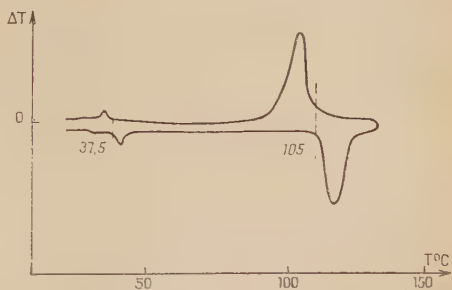


Pour des teneurs comprises entre 12 et 15 p. 100, la variation des températures caractéristiques va continuer, mais sur la courbe obtenue pour une solution solide à 12,68 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ , on observe au chauffage, en plus des transformations  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ ,  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ , une anomalie nouvelle. Cette anomalie, que nous appellerons O, réversible, de faible importance, se place au chauffage vers 37°5 (fig. 17).

Pour des teneurs de 15 à 18 p. 100, les courbes ne présentent plus de transitions  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  au chauffage. Ce fait est en continuité avec ce que nous avons constaté précédemment. Pour de telles teneurs en  $\text{NO}_3\text{Tl}$  les passages  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  et  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  sont groupés en un passage  $\text{IV} \rightarrow \text{II}$  direct maintenant réversible du passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  au refroidissement (fig. 18, 19).

Comme pour la solution solide de teneur 12,68 p. 100, les courbes présentent aussi l'anomalie supplémentaire O, vers 37°5. Si nous examinons les courbes pour des teneurs de 15 à 18 p. 100, nous pouvons comparer les amplitudes de ces deux premières anomalies (réversibles toutes deux). Quand la teneur en  $\text{NO}_3\text{Tl}$  croît, la première anomalie diminue en amplitude et tend à disparaître tandis que la seconde augmente.

Pour une solution solide de teneur 21 p. 100, la courbe d'analyse thermique ne présente plus que deux transformations seulement : celle

Fig. 17 : 12,68 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ Fig. 18 : 15 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ Fig. 19 : 17,90 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$

désignée par O et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ , toutes deux d'ailleurs réversibles (fig. 20).

Nous avons aussi étudié, par analyse thermique différentielle, les solutions solides ( $\text{NO}_3\text{Tl} - \text{NO}_3\text{NH}_4$ ) à base  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . Le  $\text{NO}_3\text{Tl}$  pur

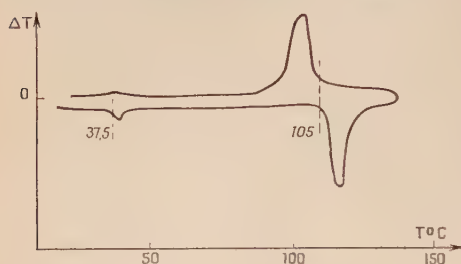


Fig. 20. 21 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ .

possède deux points de transformations dont les températures sont respectivement de  $75^\circ$  pour le passage orthorhombique-hexagonal et de  $145^\circ$  pour le passage hexagonal-cubique (Bridgmann (16)). Cette dernière forme stable à haute température du  $\text{NO}_3\text{Tl}$  est d'ailleurs isomorphe de la forme I

du  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  cubique centré; les paramètres sont très proches :

$$\begin{aligned} a(\text{NO}_3\text{Tl}) &= 4,31 \text{ \AA} \\ a(\text{NO}_3\text{NH}_4) &= 4,40 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La substitution d'ions  $(\text{NH}_4)^{+1}$  aux ions  $\text{Tl}^{+1}$  dans la maille du  $\text{NO}_3\text{Tl}$  abaisse la température de ces points de transformations jusque  $100^\circ$  et  $38^\circ$  environ pour un taux d'addition de 70 p. 100 de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .

**Etude par diffraction aux rayons X et interprétation.** — Nous allons interpréter les phénomènes observés en faisant appel aux données que nous fournissent les clichés de rayons X.

Pour des teneurs inférieures à 12,8 p. 100 de  $\text{NO}_3\text{Tl}$ , les clichés obtenus aux rayons X révèlent la présence d'une seule phase : la solution solide ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Tl}$ ) en forme IV. L'introduction d'ions  $\text{Tl}^{+1}$  en substitution aux ions  $(\text{NH}_4)^{+1}$  ne modifie pas la température du passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , mais celles de  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ . Au refroidissement, nous ne retrouvons pas ces mêmes anomalies. Comme pour le nitrate pur, les solutions solides présentent un passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  dont la température s'abaisse en fonction de la teneur en  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . En utilisant les résultats fournis par cette première catégorie de solutions solides, il nous est possible de représenter l'influence du thallium sur les températures de transformations du nitrate d'ammonium (fig. 21).

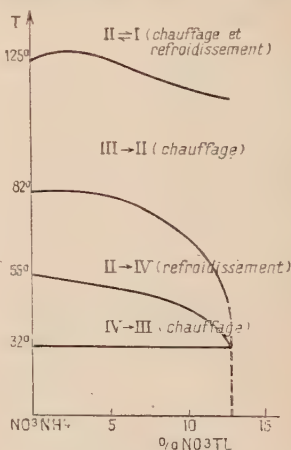


Fig. 21.



En extrapolant, pour des teneurs supérieures, la courbe donnant la température du passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$ , nous constatons que celle-ci s'incline fortement de manière à fermer les domaines d'existence des formes  $\text{III}$  et  $\text{IV}$ . La forme stable à température ordinaire devient donc, pour des taux d'addition supérieurs à environ 13 p. 100, la forme  $\text{II}$ .

Nous constatons également qu'à la limite il y a réversibilité entre le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{II}$  au chauffage ( $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  et  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  sont alors groupés) et le passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  au refroidissement.

Pour des teneurs supérieures à 18 p. 100 environ, les rayons X révèlent la présence d'une phase dont le diagramme est identique à celui de la forme  $\text{II}$  (voir dépouillement n° 2 : 21 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ ). En particulier les intensités correspondent bien avec celles indiquées par Hendricks (16) et Zeits (17). La structure est quadratique à faces et bases centrées comme l'indiquait Hendricks (5) et non hexagonale comme le préconisait Wallerant (1). Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= b = 5,660 \text{ \AA} \\ c &= 4,870 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour des teneurs supérieures à 21 p. 100  $\text{NO}_3\text{Tl}$ , les rayons X révèlent la présence de raies supplémentaires que nous attribuons à une solution solide à base  $\text{NO}_3\text{Tl}$ .

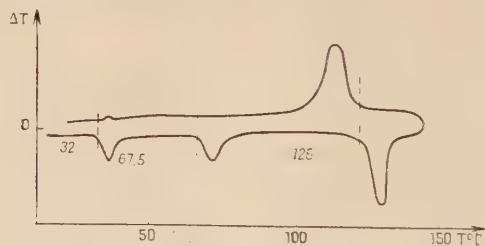
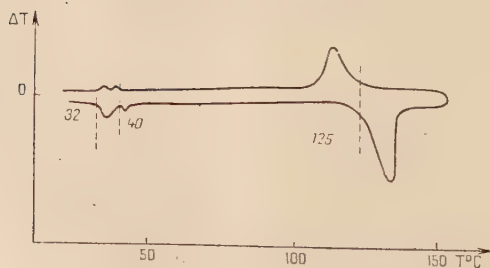
La présence sur les courbes d'analyse thermique différentielle de la transformation supplémentaire O vers  $37^{\circ}5$  confirme cette hypothèse de la présence d'une solution solide à base  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . Cette transformation voit sa température s'élever d'ailleurs pour des additions croissantes en  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . Elle correspond à la transformation orthorhombique hexagonale du  $\text{NO}_3\text{Tl}$  pur à  $75^{\circ}$ , dont la température s'abaisse jusque vers  $38^{\circ}$  par des additions croissantes de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ .

Nous pouvons interpréter de la façon suivante les phénomènes présentés par les solutions solides pour des taux d'addition compris entre 12,8 p. 100 et 18 p. 100. Les rayons X montrent que dans ce domaine coexistent deux phases : l'une correspond à la forme  $\text{IV}$  et l'autre à la forme  $\text{II}$ . La forme  $\text{II}$  qui prend sélectivement les ions  $\text{Tl}^{+1}$  commence à apparaître vers 13 p. 100 et la  $\text{IV}$  a disparu vers 18 p. 100. L'addition en  $\text{NO}_3\text{Tl}$  croissant, la quantité de forme  $\text{II}$  stable à température ordinaire augmente tandis que celle de  $\text{IV}$  diminue. Pour une teneur d'environ 20 p. 100 nous arrivons à la forme  $\text{II}$  seule dont nous avons donné plus haut le diagramme. En plus du passage normal et réversible  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  vers  $110^{\circ}$ , nous observons donc, avec l'anomalie O, une seconde anomalie due au passage  $\text{IV} \rightarrow \text{II}$  réversible dont l'importance va d'ailleurs en diminuant pour disparaître vers 20 p. 100.

Substitution de l'ion ammonium par l'ion cæsium. — Ces solutions solides ont été préparées comme les précédentes. Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle sont réunis dans le tableau ci-dessous. On peut remarquer que l'action de l'ion  $\text{Cs}^{+1}$  est

TABLEAU

Teneur $\text{NO}_3\text{Cs}$ p. 100 poids	Températures des différentes transformations				
	Au chauffage			Au refroidissement	
	IV $\rightarrow$ III	III $\rightarrow$ I	II $\rightarrow$ I	I $\rightarrow$ II	II $\rightarrow$ IV
0	32°	82°	125°	125°	55°
2,75	32	80	125	125	45
3,35	32	67,5	125	125	37
3,60	32	40	125	125	32
5	32	38	123	123	32
10,80	32	38	113	113	32
17			105	105	

Fig. 22 : 3,35 p. 100  $\text{NO}_3\text{Cs}$ .Fig. 23 : 3,60 p. 100  $\text{NO}_3\text{Cs}$ .

identique à celle de l'ion  $\text{Tl}^{+1}$  : seule la différence de rayon ionique influe sur le taux de substitution. La température de la transforma-

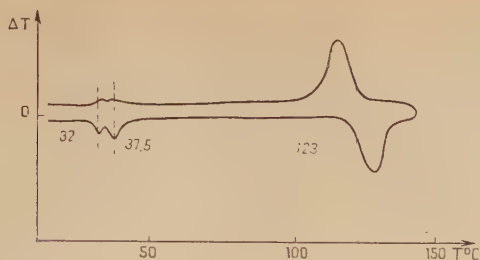


Fig. 24 : 5 p. 100  $\text{NO}_3\text{Cs}$ .

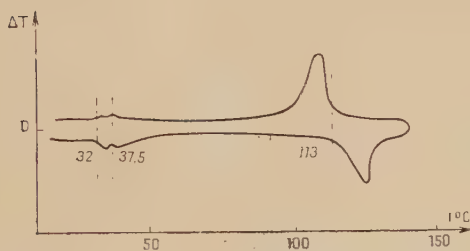


Fig. 25 : 10,80 p. 100  $\text{NO}_3\text{Cs}$ .

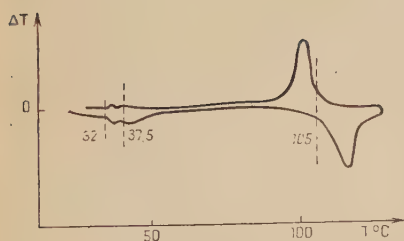


Fig. 26 : 20 p. 100  $\text{NO}_3\text{Cs}$ .

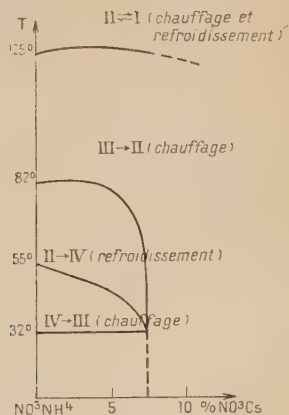


Fig. 27.

tion  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  s'abaisse ainsi plus rapidement et la forme II devient ainsi stable à température ordinaire dès que le taux de substitution atteint 4 p. 100. Nous n'observons pas d'anomalie supplémentaire O comme dans le cas des additions de  $\text{NO}_3\text{Tl}$ . Le  $\text{NO}_3\text{Cs}$  ne possède en effet qu'une transformation à  $161^\circ 5$  : hexagonal  $\rightarrow$  cubique, dont la température ne s'abaisse que jusque  $85^\circ$  dans les solutions solides  $\text{NO}_3\text{Cs} - \text{NO}_3\text{NH}_4$  à base  $\text{NO}_3\text{Cs}$  (fig. 22 à 27).

## DÉPOUILLEMENT II

*Solution solide*  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Ti}$  à 21 p. 100  $\text{NO}_3\text{Ti}$

*Forme II.*

No	Intensité trouvée	d mesurée	Indice des plans	d calculée
1	F	3,091	111	3,092
2	F	2,834	200	2,830
3	m	2,547	120	2,531
4	m	2,448	002 ou 201	2,435
5	m	2,247	121 ou 102	2,245
6	m	2,005	220	2,001
7	f	1,853	121 ou 221	1,851
8	f	1,798	130	1,791
9	f	1,676	131	1,680

**Essai de substitution sur le groupe  $(\text{NO}_3)^-$ .** — Nous avons pensé, pour élucider le rôle de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  dans les transformations du nitrate d'ammonium, à faire une étude des solutions solides où les groupes  $(\text{NO}_3)^-$  auraient été remplacés par des ions  $(\text{XO}_3)^-$ . Ces solutions solides seraient alors de la forme :



**Essai de substitution des ions  $(\text{NO}_3)^-$  par  $(\text{ClO}_3)^-$  et  $(\text{IO}_3)^-$ .** — Des additions de  $\text{ClO}_3\text{NH}_4$  ou  $\text{ClO}_3\text{K}$  à des taux d'environ 10 p. 100 ne modifient en rien le  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . Nous retrouvons les mêmes transformations aux mêmes températures et la même forme IV stable à température ordinaire. Pour des teneurs supérieures, on distingue les diagrammes superposés de la forme IV et de  $\text{ClO}_3\text{NH}_4$  ou  $\text{ClO}_3\text{K}$ . La substitution des ions  $(\text{NO}_3)^-$  par des ions  $\text{ClO}_3^-$  n'est donc pas possible.

Ceci peut s'expliquer par la différence de structure des ions  $(\text{NO}_3)^-$  et  $(\text{ClO}_3)^-$ . Alors que les ions  $(\text{NO}_3)^-$  ont une structure plane ( $sp^2$ ) en triangle équilatéral, les ions  $(\text{ClO}_3)^-$  sont en structure tétraédrique ( $p^3$ ).

L'encombrement des ions  $(\text{ClO}_3)^-$  est d'ailleurs de beaucoup supérieur à celui des ions  $(\text{NO}_3)^-$  et une telle substitution amènerait un trop grand déséquilibre dans le réseau ionique du nitrate d'ammonium.

De même, la substitution des  $(\text{NO}_3)^-$  par  $(\text{IO}_3)^-$  s'est révélée impossible. Les ions  $(\text{IO}_3)^-$  ont en effet une structure tétraédrique semblable à celle des  $(\text{ClO}_3)^-$  et ils ne peuvent donc prendre place dans le réseau de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  en remplacement des  $(\text{NO}_3)^-$  plans.

**Essai de substitution des ions  $(\text{NO}_3)^-$  par des ions  $(\text{CO}_3)^{2-}$ .** — Ces essais n'ont donné aucun résultat. Les ions  $(\text{CO}_3)^{2-}$  ont bien une structure identique à celle des ions  $(\text{NO}_3)^-$  et les dimensions sont presque les mêmes, donc les encombrements très peu différents.

L'impossibilité de substitution vient du caractère basique des carbonates  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{CO}_3\text{K}_2$  qu'on ne peut mélanger sans réaction au nitrate d'ammonium à réaction acide ; il en est de même pour  $\text{CO}_3\text{HNH}_4$ .

**Essai de substitution par les ions  $(\text{PO}_3)^-$ .** — Nous n'avons pas non plus obtenu de solutions solides et là aussi la raison de l'échec est à rechercher dans la structure différente des ions  $(\text{PO}_3)^-$  et  $(\text{NO}_3)^-$ . Ces ions métaphosphates forment en effet dans l'état solide des chaînes de tétraèdres  $(\text{PO}_4)$  ayant deux oxygènes communs avec les groupes voisins. Le groupe  $(\text{PO}_3)^-$  n'est pas du tout comparable au groupe  $(\text{NO}_3)^-$ , ce qui nous explique l'impossibilité de substitution.

**Conclusions générales du chapitre II.** — 1° L'ion  $(\text{NH}_4)^{+1}$  dans  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  peut être substitué par un autre ion monovalent à condition que les rayons ioniques ne soient pas par trop différents :  $\text{Na}^+$  par exemple, trop petit, ne peut remplacer  $(\text{NH}_4)^{+1}$ . Les caractères des solutions solides dépendent du rayon de l'ion qui règle la variation des températures des transformations ; nous utiliserons ces données dans le chapitre III.

2° L'ion  $(\text{NO}_3)^{-1}$  n'a pu être substitué. Tous les ions complexe  $(\text{XO}_3)^-$  que nous avons envisagés n'ont pu se substituer au groupe  $(\text{NO}_3)^-$  dans la maille du  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  soit à cause d'une différence de structure, soit à cause d'un encombrement ionique par trop différent de celui de  $(\text{NO}_3)^-$ , soit pour des raisons chimiques.

3° L'étude de ces solutions solides de substitution apporte un certain nombre d'éléments de connaissance des transformations du nitrate d'ammonium. Nous pouvons ainsi attribuer les différentes transformations soit à l'ion  $(\text{NO}_3)^-$ , soit à l'ion  $(\text{NH}_4)^{+1}$ . En effet le rayon ionique de l'ion  $\text{Rb}^{+1}$  est identique à celui de  $(\text{NH}_4)^{+1}$ ,  $R = 1,48 \text{ \AA}$ . Ainsi les ions  $\text{Rb}^+$  introduits en solution solide occupent dans la maille élémentaire du nitrate d'ammonium le même volume que les ions  $(\text{NH}_4)^{+1}$  qu'ils ont remplacés et les distances interioniques restent les mêmes. Les températures des passages  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ ,  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  et  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  n'étant pas modifiées alors qu'elles le sont pour des solutions solides où le substituant possède par exemple un rayon ionique plus faible ( $\text{K}^+$ ,  $R = 1,33 \text{ \AA}$ ), les transformations à température supérieure à la température ordinaire sont donc dues à l'ion  $(\text{NO}_3)^-$ . Par contre, la transformation à  $-18^\circ$  du nitrate pur, n'existant plus pour les solutions solides ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Rb}$ ), doit être attribuée à



l'ion  $(\text{NH}_4)^+$ . Ce passage  $\text{IV} \rightarrow \text{V}$  à basse température doit être dû à un changement de position des tétraèdres  $(\text{NH}_4)^{+1}$ . Ce réarrangement interne est contrarié par la présence d'ions étrangers et il ne peut se faire. Les solutions solides restent donc en forme IV et l'anomalie  $\text{IV} \rightarrow \text{V}$  n'apparaît pas.

Nous utiliserons tous ces résultats dans la discussion des transformations du nitrate d'ammonium (chap. III).

### CHAPITRE III

#### Interprétation du mécanisme des transformations du nitrate d'ammonium.

L'ion  $(\text{NH}_4)^+$  a une symétrie tétraédrique régulière : l'azote se trouve au centre de gravité du tétraèdre. La distance N-H serait d'après Pauling (20) de  $1,48 \text{ \AA}$  et l'on pourrait, dans certaines conditions, comme bien des auteurs l'ont fait, assimiler cet ion à une sphère de rayon  $1,48 \text{ \AA}$ .

Cependant cette assimilation de l'ion tétraédrique à un groupe de symétrie sphérique ne doit pas toujours se faire dans l'état solide. Nagamiya (7) admet que dans la maille cubique ou pseudo-cubique l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  peut affecter deux positions symétriques l'une de l'autre et insuperposables par translation. Cette disposition existerait à basse température; la température s'élevant, l'agitation thermique fait disparaître cette organisation en permettant la rotation de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  qui tend progressivement vers la symétrie sphérique : il y a là un mécanisme de « transition par rotation » qui peut intervenir dans tous les sels d'ammonium, le nitrate en particulier.

Dans l'ion  $(\text{NO}_3)^-$ , l'azote et les trois oxygènes sont liés par covalence. La structure de cet ion complexe est plane, l'azote occupant le centre de gravité d'un triangle équilatéral dessiné par les trois oxygènes. La distance N-O est d'après Wyckoff (21) d'environ  $1,24 \text{ \AA}$  : comme le rayon de l'oxygène lié par covalence est d'après Pauling (20) de  $0,7 \text{ \AA}$ , on est conduit à attribuer à l'ion  $(\text{NO}_3)^-$ , dans le plan contenant le centre de gravité des particules, un rayon d'environ  $1,94 \text{ \AA}$ . Cet ion plan s'oriente, comme on le sait, aux températures basses et moyennes suivant une direction cristallographique bien déterminée, mais peut, quand la température s'élève, entrer en rotation et affecter une symétrie sphérique; ces mouvements pourront être à l'origine de transition des nitrates.

Nous allons analyser les caractères des transformations du nitrate d'ammonium et en rendre compte d'après ces données et les résultats de nos essais.

**Transformation : forme IV  $\rightarrow$  forme III.** — Avant d'étudier le mécanisme possible de cette transformation, il nous a paru nécessaire de trancher le désaccord existant dans le choix des paramètres de la forme IV, Hendricks (5) et West (6) présentant des systèmes de paramètres différents.

**Etude structurale de la forme IV.** — La forme IV du nitrate d'ammonium est la forme stable à température ordinaire. Elle cristallise à cette température et à partir des solutions aqueuses, en longues aiguilles prismatiques allongées suivant l'axe binaire principal (001), les faces principalement développées ayant comme indice 110 (2-25). Ce faciès cristallin se rencontre fréquemment chez les nitrates à structure orthorhombique,  $\text{NO}_3\text{K}$ , par exemple.

Nous avons étudié la structure de cette forme IV à l'aide des rayons X, en utilisant deux méthodes :

*Méthode Debye-Scherrer* avec étalon en rayonnement monochromatique.

Nos diagrammes ont été obtenus à l'aide du monochromateur à lame de quartz courbée réalisant un rayonnement rigoureusement monochromatique ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ). L'étalon choisi a été l'alumine obtenue par calcination à  $1200^\circ$  du nitrate d'ammonium. L'étalon habituel ( $\text{NaCl}$ ) nous donnait des résultats faussés du fait de la réaction :



qui se produisait au sein de la préparation elle-même.

L'hygroscopicité très marquée du nitrate d'ammonium nous a amené à envisager une préparation spéciale de nos échantillons destinés à l'examen. Pour les protéger de l'humidité de l'air, ceux-ci ont été préparés par agglomération avec du collodion. La pâte obtenue est comprimée entre deux plaques de verre de manière à former des pellicules de faible épaisseur, suffisamment minces pour ne présenter qu'une faible absorption aux rayons X. Les clichés nécessitent une pose de 15 à 16 heures, pour une intensité de 5 à 6 mA. Le dépouillement du cliché se fait au microphotomètre et nous obtenons des paramètres à moins de 0,001 Å près. La succession des raies est identique à celle qu'indique Hendricks (5).

La forme IV a une structure orthorhombique. La maille peut être définie par les trois arêtes d'un parallélépipède rectangle. On constate

que Hendricks (5) et West (6) donnent des paramètres sensiblement identiques mais inversés en ce qui concerne les valeurs de  $a$  et  $c$ .

$$\text{Hendricks} \begin{cases} a = 5,75 \\ b = 5,45 \\ c = 4,96 \text{ \AA} \end{cases} \quad \text{West} \begin{cases} a = 4,92 \\ b = 5,43 \\ c = 5,73 \text{ \AA} \end{cases}$$

Il fallait lever cette indétermination par la méthode de Bragg en rayonnement monochromatique :

*Etude d'un monocristal* de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  par la méthode de Bragg en rayonnement monochromatique :

L'intérêt de cette méthode, on le sait, réside dans la simplicité de la figure de diffraction quand l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie du cristal. Cette disposition particulière est facile à réa-

*Monochromateur. Etalon  $\text{A}_2\text{I}_2\text{O}_7$ .  
Dépouillement au microphotomètre.*

*Forme IV.*

N°	Intensité	$d$ mesurée	Indice des plans	$d$ calculée
1	F	3,934	011	3,949
2	F	3,09	111	3,091
3	f	2,87	002	2,873
4	F	2,72	020	2,719
5	m	2,48	102	2,492
6	f	2,38	120	2,384
7	F	2,25	210	2,259
8	f	1,97	022	1,974
9	f	1,83	121	1,836
10	f	1,80	013	1,806
11	f	1,63	131	1,632
12	m	1,51	203	1,516

liser ici puisque l'un des axes de symétrie, l'axe 001 du cristal est parfaitement repérable : c'est l'axe de grande croissance suivant lequel s'allongent les aiguilles cristallisant lentement à température ordinaire. C'est dans cette position que nous avons enregistré plusieurs diagrammes en utilisant une pellicule cylindrique. Les clichés présentent des taches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale. La mesure de l'écartement de ces droites  $d_1$ ,  $d_2$  correspond aux plans réticulaires  $hk_1$ ,  $hk_2$  et la connaissance du rayon de la chambre R permettent de calculer  $c$ , para-

mètre dans la direction de l'axe de rotation, par application des formules :

$$\operatorname{tg} \mu_1 = \frac{d_1}{2R} \quad \sin \mu_1 = \frac{\lambda}{c}$$

pour l'ordre 1.

Plusieurs diagrammes nous donnent en moyenne une valeur  $c = 5,75 \text{ \AA}$ . Cette méthode est suffisamment précise pour nous permettre de faire le choix entre les deux systèmes de paramètres et de préférer celui proposé par West (6). La forme IV du nitrate d'ammonium stable à température ordinaire est orthorhombique avec les paramètres mesurés en  $\text{\AA}$  :

$$\begin{aligned} a &= 4,967 \\ b &= 5,438 \\ c &= 5,746 \end{aligned}$$

Le dépouillement ci-dessus illustre cette structure et nous pouvons constater le bon accord entre les distances expérimentales et les distances calculées.

**Examen du motif cristallin de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  IV.** — La structure orthorhombique de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  IV peut facilement se représenter dans l'espace (fig. 28). Les paramètres  $b$  et  $c$  étant très proches, les faces (100) sont presque des carrés.

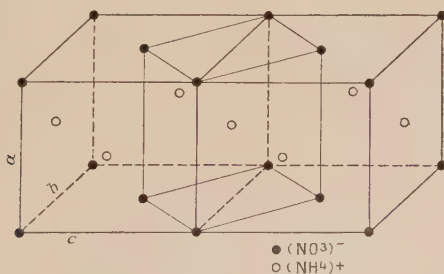


Fig 28.

Les ions  $(\text{NO}_3)^-$  occupent les positions : 0,0,0 ; 0,1,0 ; 1,1,0 ; 1,1,1 ; 0,1/2,1/2 ; 1,1/2,1/2 ; et les ions  $(\text{NH}_4)^+$  1/2,1/2,0 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,1 ; 1/2,1,1/2.

La figure 30 donne la projection des ions représentés par leurs centres de gravité sur le plan de base (100) ; les ions  $(\text{NO}_3)^-$  ayant leur plan de symétrie dirigé suivant (010), se projettent suivant des droites et leurs traces sont figurées par une double flèche.

Nous allons tenter une analogie entre  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  et les sels minéraux du type AB (CsCl, NaCl). Pour ce faire, nous considérerons que l'on

peut décrire la structure de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  en forme IV en prenant comme maille un solide tel que ABCD, A'B'C'D' (fig. 29) dont voici les caractéristiques en Å :

$$\begin{aligned} a' &= a = 4,967 \\ b' &= 3,95 \\ c' &= 3,95 \end{aligned}$$

les angles du parallélépipède de base valant  $90^\circ$ ,  $86^\circ 52'$  et  $93^\circ 08'$  sont sensiblement droits. Nous obtenons alors un assemblage pseudo-quadratique centré analogue à la structure cubique centrée de CsCl.

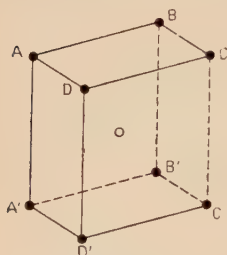


Fig. 29.

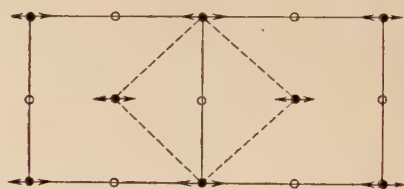


Fig. 30.

Ce pseudo-prisme quadratique peut être assimilé à un cube : le motif devient identique à celui de CsCl :

$$\begin{aligned} (\text{NO}_3)^- \text{ (ou } \text{Cl}^-) &: 0,0,0; \\ (\text{NH}_4)^+ \text{ (ou } \text{Cs}^+) &: 1/2, 1/2, 1/2. \end{aligned}$$

Dans cette maille les plans des ions  $(\text{NO}_3)^-$  sont disposés parallèlement à (011).

Or on sait que l'arrangement CsCl, du type cubique centré, dont la coordinance est de 8, n'est stable que si le rapport du rayon de l'anion au rayon de cation est supérieur ou égal à 0,73.

Admettons que les ions complexes  $(\text{NO}_3)^-$  et  $(\text{NH}_4)^+$  jouent comme des ions simples et examinons si  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  (forme IV) respecte ce rapport : nous emploierions les valeurs des rayons ioniques cités précédemment. Dans le plan ACC'A' de notation 011 qui contient le plan de symétrie de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$ , on a :

$$\frac{r}{r_a} = \frac{r_{(\text{NH}_4)^+}}{r_{(\text{NO}_3)^-}} = \frac{1,48}{1,94} = 0,76$$

Cette valeur est supérieure, quoique très proche, de la limite inférieure (0,73) du rapport caractéristique de la coordinance 8 et nous assure de la possibilité de cet arrangement pour cette forme IV.



**Mécanisme de la transformation.** — La forme III de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  est du type NiAs à coordinance 6. Cet arrangement est caractéristique de différents sels analogues de formule générale  $\text{R}(\text{MX}_3)$  : carbonate du type aragonite et nitrate de potassium. Or pour ces différents sels le rapport  $r_c/r_a$  est inférieur à 0,73 : il est de 0,51 pour  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , 0,61 pour  $\text{CO}_3\text{Pb}$ , 0,68 pour  $\text{NO}_3\text{K}$ .

On est ainsi amené à penser qu'il se produit un changement de structure cristalline de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  avec abaissement de la coordinance de 8 à 6.

Une telle transformation, avec diminution du nombre de coordi-

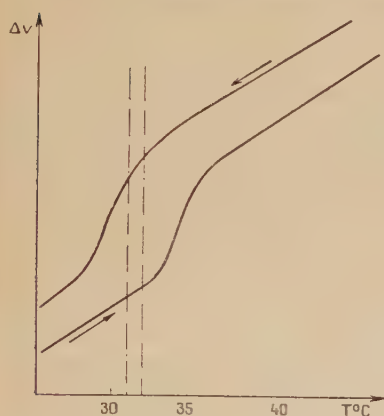


Fig. 31.

nance, entraîne une augmentation des distances interioniques; donc une brusque augmentation de volume au point de transition. On savait que la transformation  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  à  $32^\circ$  se faisait avec expansion. Une anomalie dans ce sens est plutôt rare et nous avons tenu à vérifier ce phénomène par une étude dilatométrique. Nous avons utilisé un dilatomètre à tige où la variation de volume d'une substance solide immergée dans un liquide provoque une variation de volume de ce liquide. La courbe dilatométrique est obtenue en notant la variation du volume

total en fonction de la température. Lorsque le solide étudié présente une transformation, celle-ci se signale par une anomalie de la courbe normalement régulière. Le liquide employé doit évidemment ne pas dissoudre le solide et de préférence le mouiller complètement de manière à n'avoir aucune erreur par bulle d'air.

Dans nos essais, nous avons employé un liquide organique, la tétraline (tétrahydronaphtalène,  $T_e = 206^\circ$ ). La figure 31 représente les courbes dilatométriques observées au chauffage et au refroidissement pour un domaine de température allant de  $25^\circ$  à  $45^\circ$ . Nous constatons :

a) qu'une transformation réversible se produit dans le nitrate vers  $31.5^\circ$ ,  $32^\circ$ . C'est évidemment le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ ;

b) que celle-ci a lieu au chauffage avec augmentation de volume.

Cette étude par dilatométrie confirme bien la variation du nombre de coordinance à laquelle nous attribuons le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ . Ce mécanisme de transformation avec diminution de la coordinance de 8 à 6 n'est d'ailleurs pas rare. Nous le retrouvons pour certains

halogénures d'ammonium qui passent de la coordinance 8 (type CsCl) à la coordinance 6 (type NaCl) aux températures suivantes :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :  $184^{\circ}5$  ;  $\text{NH}_4\text{Br}$  :  $137^{\circ}8$  ;  $\text{NH}_4\text{I}$  :  $-17^{\circ}6$ . Nous pouvons remarquer que la température de transition diminue quand le rayon de l'anion croît.

Les résultats obtenus dans le chapitre II relatif aux solutions solides dérivant de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  s'expliquent facilement dans l'hypothèse formulée au sujet de cette transition  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ . Rappelons brièvement les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Nature de l'ion. . .	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Tl}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Rb}^+$
Rayon ionique . . .	$1,48 \text{ \AA}$	$1,32 \text{ \AA}$	$1,50 \text{ \AA}$	$1,65 \text{ \AA}$	$1,48 \text{ \AA}$
Temp. de $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ . .	$32^{\circ}$	$< 32^{\circ}$	$> 32^{\circ}$	$> 32^{\circ}$	$32^{\circ}$

Lorsque nous remplaçons l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  de rayon ionique  $1,48 \text{ \AA}$  par l'ion  $\text{K}^+$  de rayon plus faible :  $1,32 \text{ \AA}$ , on peut considérer que, avec le taux de substitution croissant, le rapport  $r_c/r_a$  a tendance à diminuer. Ce rapport se rapproche donc de la valeur limite  $0,73$  et la température nécessaire pour atteindre le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  diminue. La forme III apparaît ainsi à température plus basse. Il y a diminution du domaine de stabilité de la forme IV et la courbe représentant la variation de la température du passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  en fonction de la teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$  est décroissante. C'est pourquoi nous arrivons à stabiliser à température ordinaire la forme III.

L'ion  $\text{Rb}^+$  qui a exactement le rayon de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  supposé sphérique ne modifie en rien la température de transition et c'est compréhensible.

Lors de la substitution par  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Cs}^+$  qui ont comme rayons ioniques respectivement  $1,50 \text{ \AA}$  et  $1,65 \text{ \AA}$ , le rapport  $r_c/r_a$  croît et s'éloigne ainsi de la limite  $0,73$  : la forme IV reste la forme stable à température ordinaire, quel que soit le taux de substitution.

La forme III issue de la forme IV à la suite d'un changement du nombre de coordinance devrait pouvoir être maintenue à la température ordinaire à la suite d'un phénomène de trempe, d'autant plus que l'hystérèse de la transformation est notable (cf : cycle n° 4, chap. premier).

Nous avons cherché à réaliser une telle trempe : l'ensemble échan-

tillon de nitrate-étalon de carbonate de sodium, muni de ses couples, prêt pour l'analyse thermique est porté à  $-60^{\circ}$  et refroidi brutalement par immersion dans le mélange neige carbonique-acétone. Puis on laisse l'ensemble revenir spontanément à la température ordinaire. Nous n'avons pas constaté l'apparition d'une anomalie exothermique qui aurait accompagné le revenu de la forme III (passage III  $\rightarrow$  IV). Si celle-ci avait effectivement été maintenue par trempe, un intervalle de trempe insuffisant, une vitesse de trempe trop faible peuvent expliquer cet échec.

En conclusion, nous pensons que la transition IV  $\rightarrow$  III est due à un changement du nombre de coordinance du réseau cristallin.

**Transformation forme III  $\rightarrow$  forme II.** — La transformation III  $\rightarrow$  II, on le sait, ne se signale pour  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  qu'au chauffage : au refroidissement, en effet, se produit un passage direct II  $\rightarrow$  IV sans apparition de la forme III (chap. III). La transition III  $\rightarrow$  II marque le passage de la forme orthorhombique à coordinance 6 à une forme quadratique à coordinance 8. La différence essentielle réside dans la disposition des ions  $(\text{NO}_3)^-$  dont les plans de symétrie sont alors placés à  $45^{\circ}$  des faces (voir fig. 32).

Cette transformation semble *a priori* très différente de la transformation IV  $\rightarrow$  III. En effet, alors que la transformation IV  $\rightarrow$  III est peu sensible aux effets de la substitution, la transformation III  $\rightarrow$  II est fortement influencée par le remplacement de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  par un ion monovalent de nature différente. La figure 33 donne en fonction de la teneur (p. 100 mol.) la température du passage III  $\rightarrow$  II (au chauffage) pour les solutions solides avec  $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$ . Or, si l'on examine le tableau I des rayons ioniques, on constate que :

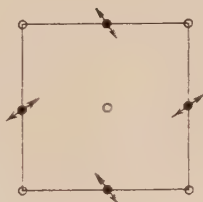
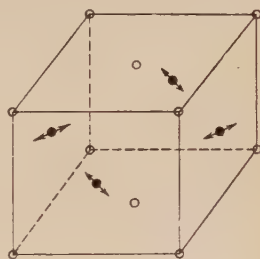


Fig. 32.

a) Si  $r_{\text{M}^+} < r_{(\text{NH}_4)^+}$ , la température du point de transformation croît (cas du  $\text{K}^+$ ) ;

b) Si  $r_{\text{M}^+} = r_{(\text{NH}_4)^+}$ , la température de transformation reste fixe à  $82^{\circ}$  (cas de  $\text{Rb}^+$ ) ;

c) Si  $r_{\text{M}^+} > r_{(\text{NH}_4)^+}$ , la température de transformation décroît et ceci d'autant plus vite que l'ion est plus gros (cas de  $\text{Cs}$  et  $\text{Tl}$ ).

Or des phénomènes analogues existent chez les perchlorates alcalins. On sait que ces sels présentent tous deux variétés allotropiques (*Structur Bericht* (22). Orthorhombiques à température ordinaire, ils deviennent à température élevée cubiques centrés. Ce changement de système cristallin, sous l'action de la chaleur, qui leur fait acquérir une structure plus simple, est dû à l'accroissement de symétrie de l'ion commun à ce type de sels : l'ion  $(\text{ClO}_4)^-$ . En effet, à partir d'une certaine température, les tétraèdres  $(\text{ClO}_4)^-$  prennent la symétrie sphérique : les oxygènes gravitent à la surface d'une sphère dont le centre fixe est constitué par l'atome de chlore. Nous pouvons constater comme l'a fait Huckel (23) que cette rotation de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  commence à une température d'autant plus basse que l'ion alcalin est plus gros ; le tableau suivant résume les faits :

TABLEAU

Perchlorates	T. de transformation	$R_A^-$
$\text{ClO}_4\text{Na}$ . . . . .	308°	0,98
$\text{ClO}_4\text{K}$ . . . . .	300°	1,33
$\text{ClO}_4\text{NH}_4$ . . . . .	240°	1,48
$\text{ClO}_4\text{Cs}$ . . . . .	219°	1,65

L'on peut expliquer ce phénomène ainsi. Plus le cation est gros plus la maille élémentaire est grande et plus le volume laissé pour l'ion  $(\text{ClO}_4)^-$  dans l'édifice cristallin est grand : la rotation du groupe  $\text{ClO}_4$  est moins gênée par les ions voisins et peut commencer à température plus basse.

Nous admettons que la transformation III  $\rightarrow$  II (orthorhombique  $\uparrow$  quadratique) du nitrate d'ammonium pourrait être comparée au passage orthorhombique  $\rightarrow$  cubique des perchlorates. Elle serait due, comme l'ont admis Hendricks, Posnjak et Kracek (5) à un changement de position des plans ions  $(\text{NO}_3)^-$ . Il y aurait non pas acquisition d'une symétrie sphérique mais simple déplacement des plans de symétrie des ions  $(\text{NO}_3)^-$  qui viennent se placer à 45° des faces latérales.

Les résultats relatifs aux solutions solides s'accordent bien avec notre hypothèse. En effet, par addition de  $\text{NO}_3\text{K}$ , on constate que les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , de la maille élémentaire diminuent : nous remplaçons les ions  $(\text{NH}_4)^+$  par des ions  $\text{K}^+$  de diamètre plus petit et nous restreignons ainsi le volume de la maille de la forme III. Le

déplacement de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  sera gêné et nécessitera une agitation thermique plus grande pour ce faire. Par conséquent, le passage III  $\rightarrow$  II se fera à une température plus élevée pour les solutions solides  $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{K}$  que pour le nitrate pur : la courbe de variation de la température de cette transformation en fonction de la teneur en  $\text{NO}_3\text{K}$  présente une allure croissante.

Avec les additions  $\text{NO}_3\text{Tl}$  et  $\text{NO}_3\text{Cs}$ , les phénomènes sont inverses puisque nous substituons à l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  des ions  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Cs}^+$  possédant des rayons ioniques plus grands. Les distances  $a, b, c$ , augmentent, la rotation de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  sera plus facile. L'agitation thermique nécessaire devra être moins énergique et la température du passage III  $\rightarrow$  II sera atteinte plus rapidement. Aussi la courbe s'abaisse-t-elle en fonction de la teneur en ions étrangers. Le déplacement de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  est d'autant plus facile et la température du passage III  $\rightarrow$  II s'abaisse d'autant plus rapidement que l'ion substituant est plus gros. Ceci se vérifie bien par nos résultats avec les solutions solides (tableau ci-après). Nous pouvons remarquer que  $\text{Cs}^+$  ayant par rapport

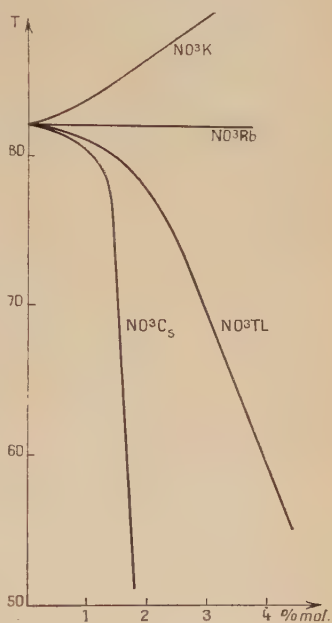


Fig. 33.

TABLEAU

$\text{NO}_3\text{K}$			$\text{NO}_3\text{Tl}$			$\text{NO}_3\text{Cs}$			$\text{NO}_3\text{Rb}$		
p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°	p. 100 poids	p. 100 mol.	T°
0	0	82	0	0	82	0	0	82	0	0	82
2	1,6	86	5	1,5	80	2,74	1,13	80	10	5,70	82
4	3,22	90	7,3	2,77	76	3,35	1,38	68	20	11,9	82
6,2	4,87	99	9,55	3,08	65	3,58	1,47	40			
10	8,19	101	12,68	4,13	58						

à  $(\text{NH}_4)^+$  un rayon ionique beaucoup plus grand que  $\text{Tl}^+$ , la pente de la courbe sera plus grande pour Cs que pour Tl.



Pour les solutions solides ( $\text{NO}_3\text{NH}_4 - \text{NO}_3\text{Rb}$ ), la température du passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  reste fixée à  $82^\circ$ . L'ion substituant  $\text{Rb}^+$  a même rayon que  $(\text{NH}_4)^+$ , occupe le même volume et ne modifie en aucune façon la maille élémentaire du nitrate d'ammonium. Le déplacement des ions  $(\text{NO}_3)^-$  se fera donc à la même température quelle que soit l'importance de la substitution (fig. 33).

La forme II est quadratique à faces et bases centrées avec les paramètres suivants :  $a = b = 5,660 \text{ \AA}$  (voir dépouillement n° 2, chap. II). Nous pouvons constater que les plans de symétrie des ions  $(\text{NO}_3)^-$

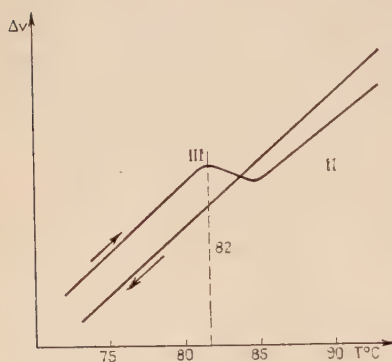
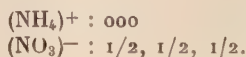


Fig. 34.

sont maintenant placés de manière à faire un angle de  $45^\circ$  avec les faces latérales du prisme quadratique. Cette forme II a un arrangement voisin de celui de  $\text{CsCl}$ ; lors de ce passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  la coordinance passe de 6 à 8. Il y a augmentation de densité donc diminution du volume spécifique. Comme pour la transformation  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ , nous retrouvons ce phénomène par examen de la dilatation thermique (fig. 34). L'anomalie de dilatation très nette au chauffage (à  $82^\circ$ ) ne se

manifeste pas au refroidissement, car la forme III n'apparaît pas (chap. premier).

**Transformation forme II  $\rightarrow$  forme I.** — Lors de ce passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  vers  $125^\circ$ , le nitrate d'ammonium passe de la structure quadratique  $a = b = 5,660$ ,  $c = 4,870 \text{ \AA}$  à la structure cubique  $a = 4,40 \text{ \AA}$ . D'après Hendricks (5) le nitrate en forme I présente un arrangement cubique centré type  $\text{CsCl}$ . Le motif est :



L'ion  $(\text{NO}_3)^-$  acquiert lors de ce passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  une symétrie sphérique(5), les oxygènes tournant dans trois plans orthogonaux autour de l'atome d'azote figurant le centre de la sphère.

Dans la maille élémentaire de la forme II, il est facile de considérer un solide de symétrie cubique (fig. 35) dont les arêtes auraient les valeurs suivantes :  $4,87$ ;  $4$  et  $4 \text{ \AA}$ . L'ion  $(\text{NO}_3)^-$  devenant sphéri-

que, ces distances s'uniformisent et nous obtenons une structure cubique centrée avec  $a = 4,40 \text{ \AA}$ .

Nous constatons, par analyse dilatométrique, que ce passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  se fait comme pour  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  avec augmentation de volume. La rotation de l'ion  $(\text{NO}_3)^-$  nécessitant un volume plus grand pour l'ion, il est normal que le volume de la maille augmente.

Les substitutions de l'ion  $(\text{NH}_4)^+$  ne jouent aucunement sur la température de cette transformation. Cette température s'abaisse toujours de  $1^\circ$  ou  $2^\circ$  quelle que soit la nature de l'ion substituant.

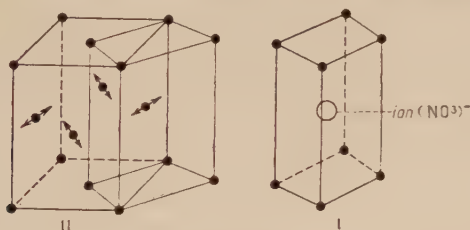


Fig. 35.

**Transformation forme II  $\rightarrow$  forme IV.** — Nous avons vu (chap. premier) que le nitrate d'ammonium présente au refroidissement un passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  vers  $55^\circ$ . Ce passage direct peut s'expliquer ainsi. D'une part, les domaines de stabilité des formes II, III et IV sont très proches, l'hystérèse thermique les rapprochant encore lors du refroidissement. D'autre part, il y a une grande analogie de structure entre les deux formes II et IV.

La forme IV est orthorhombique avec :

$$a = 4,967 \text{ \AA}$$

$$b = 5,438 \text{ \AA}$$

$$c = 5,746 \text{ \AA}$$

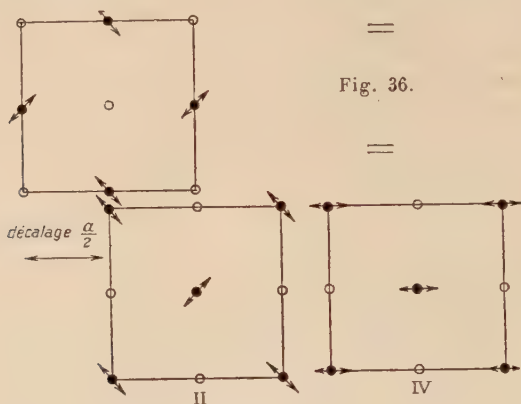
tandis que la forme II est quadratique à faces et bases centrées avec  $a = b = 5,660$ ,  $c = 4,870 \text{ \AA}$ .

Il n'y a entre ces deux arrangements du type CsCl déformé qu'une différence dans l'orientation des plans des ions  $(\text{NO}_3)^-$ . Lors du refroidissement le passage  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  se fait par une simple rotation de  $45^\circ$  des plans des ions  $(\text{NO}_3)^-$ . Il se produit un aplatissement de la maille : la base primitivement carrée ( $a = b = 5,660$ ) devient rectangulaire ( $b = 5,438$ ,  $c = 5,746$ ), fig. 36, et ceci sans que le nombre de coordinance ne varie : il reste toujours de 6.

Les différentes substitutions agissent différemment suivant la valeur du rayon ionique de l'ion substituant.

a) Si l'ion ( $K^+$ ) est plus petit que l'ion  $(NH_4)^+$ , la température du passage  $II \rightarrow IV$  augmente (voir chap. II). Comme la maille devient plus petite, on comprend que la rotation des plans des ions  $(NO_3)^-$  soit plus difficile et se produise à température élevée. Comme la température du passage  $III \rightarrow II$  augmente et que celui du passage  $III \rightarrow IV$  s'abaisse, le domaine III s'agrandit et on observe alors le passage  $II \rightarrow III$  au refroidissement.

b) Si l'ion est plus gros ( $Tl^+$ ,  $Cs^+$ ) la température du passage  $II \rightarrow IV$  diminue. Dans ce cas, la maille devenant plus grande, la rotation est cette fois plus facile et elle se fait ainsi à température plus basse.



**Transformation forme V  $\rightarrow$  forme IV.** — Nous avons constaté, lors de l'étude des solutions solides  $(NO_3NH_4 - NO_3Rb)$ , que seule la transformation  $V \rightarrow IV$  à  $-18^\circ$  se trouvait affectée par la substitution d'ions  $Rb^+$  à certains ions  $(NH_4)^+$  (chap. II). Les températures des transformations  $IV \rightarrow III$ ,  $III \rightarrow II$  et  $II \rightarrow I$  ne sont pas modifiées, mais la transformation  $V \rightarrow IV$  disparaît. Cette transformation doit être attribuée, comme on l'a déjà supposé, à l'ion  $(NH_4)^+$  et peut être comparée aux transitions que présentent bon nombre d'halogénures d'ammonium à basse température :  $NH_4Cl$  à  $30^\circ 25'$ ,  $NH_4Br$  à  $-36^\circ 7'$ ,  $NH_4I$  à  $-42^\circ$ . Comme l'ont décrit certains auteurs (Nagayama, Pauling) ces changements de structure sont dus à un réarrangement du squelette constitué par les ions  $(NH_4)^+$ . Dans les modifications à basse température les ions  $(NH_4)^+$  ont deux orientations stables. A température supérieure à la température de transformation les  $(NH_4)^+$  occupent des positions beaucoup moins rigides intermédiaires entre ces deux orientations stables et on les considère alors comme étant entrés en rotation.

Dans les solutions solides formées, ou bien les ions étrangers

introduits  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ , gênent ce réarrangement interne des ions  $(\text{NH}_4)^+$  qui ne peut plus se faire, ou bien ce réarrangement n'est plus nécessaire du fait que des ions  $(\text{NH}_4)^+$  sont remplacés par des ions à symétrie sphérique.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le mécanisme complet des transformations du nitrate d'ammonium, mécanisme déduit de l'étude des structures et de l'influence des substitutions sur les ions  $(\text{NH}_4)^+$ , peut se résumer ainsi :

a) Le passage  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  à  $32^\circ 5'$  serait dû à un changement du nombre de coordinance de 8 à 6.

b) Le passage  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  à  $82^\circ$  est lié à un déplacement particulier du plan des ions  $(\text{NO}_3)^-$ , déplacement qui entraîne un passage de la coordinance 6 à la coordinance 8.

c) Le passage  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  serait dû à la mise en rotation complète de ces ions  $(\text{NO}_3)^-$  qui atteignent alors la symétrie sphérique.

d) Le passage direct  $\text{II} \rightarrow \text{IV}$  proviendrait et de la proximité des faibles domaines de stabilité des différentes formes IV, III et II et de la parenté de structure des formes II et IV.

e) Le passage  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$  serait lié à la transformation classique (vibration-rotation) des ions  $(\text{NH}_4)^+$ .

## APPENDICE

### Etude de l'influence des additions sur le faciès cristallin du nitrate d'ammonium.

On sait que l'addition de corps étrangers aux solutions de certains sels est susceptible de modifier la cristallisation. Cette modification de faciès a déjà été observée avec le nitrate d'ammonium. Ainsi Lehman (24) a trouvé que le nitrate roséocobaltique modifiait la forme II et Whestone (25), en utilisant divers colorants, a changé le faciès de la forme IV.

Nous avons fait quelques essais en vue de modifier le faciès de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  IV, essais que nous resumons ici.

**Addition d'agents mouillants et autres composés.** — Nous avons essayé de modifier l'habituelle cristallisation en aiguilles du nitrate

d'ammonium IV, par addition d'agents mouillants, en particulier d'alkyl-aryl-sulfonates. Les essais avec une vingtaine d'agents mouillants ont été négatifs. Les additions de colloïdes organiques comme la pectine, qui sont actifs dans certains cas, n'ont pas changé non plus l'habitus des cristaux, quelle que soit la température de cristallisation et quel que soit le  $pH$  des solutions.

**Addition de métaphosphate de sodium.** — Dans l'espoir de modifier la température de ses points de transformations, par formation de solutions solides, nous avons ajouté du métaphosphate de soude lors de la cristallisation du nitrate d'ammonium. Nous avons alors constaté que ce sel, à très faibles teneurs, 1 à 2 p. 100, amène une cristallisation différente de l'habituelle cristallisation en aiguilles. Il y a formation de cristaux tabulaires qui sont plus friables que les aiguilles prismatiques obtenues par cristallisation du nitrate pur.

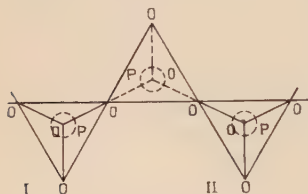


Fig. 37.

Nous avons cru d'abord à une solution solide avec substitution d'ions  $(NO_3)^-$  par des ions  $(PO_3)^-$  et des ions  $(NH_4)^+$  par  $(Na)^+$ , mais ce point de vue est insoutenable car les points de transformation de  $NO_3NH_4$  restent rigoureusement fixes. On penserait à une

association moléculaire si ce n'était la faible teneur de l'addition qui modifie le faciès.

Il y a sans doute une liaison entre la structure moléculaire du nitrate d'ammonium et celle du métaphosphate de sodium. Le métaphosphate forme une chaîne à la manière de certains silicates. Chaque ion  $(PO_3)^-$  peut se représenter par un tétraèdre aux sommets duquel se trouvent quatre oxygènes, l'atome de phosphore étant placé au centre. Deux des oxygènes sont communs avec deux tétraèdres voisins de manière à réaliser une chaîne d'ions  $(PO_3)^-$ . La distance  $P-O$  étant la somme des rayons ioniques  $r_{P^{5+}} + r_{O^{2-}}$ , nous avons  $P-O = 1,60 \text{ \AA}$  approximativement. L'angle  $POP$  étant dans l'espace d'environ  $141^\circ$ , il nous est facile d'obtenir la distance entre les tétraèdres I et II (fig. 37). Nous obtenons une valeur  $x = 5 \text{ \AA}$  qui nous rappelle le paramètre  $a = 4,967 \text{ \AA}$  du nitrate d'ammonium en forme IV ( $a = 4,967$ ;  $b = 5,438$ ;  $c = 5,746 \text{ \AA}$ ) (chap. II), distance qui sépare deux groupements  $(NO_3)^-$  voisins. Il est à noter que l'influence des ions  $(PO_3)^-$  ne se manifeste plus lorsque le nitrate est en forme III (solution solide  $NO_3NH_4 - NO_3K$  à 20 p. 100 avec  $a = 7,062$ ,  $b = 7,601$ ,  $c = 5,807 \text{ \AA}$ ). Aucune distance ne s'approche de la valeur



$x = 5 \text{ \AA}$ . Nous retrouvons alors une cristallisation habituelle en aiguilles prismatiques.

Nous avons étudié un monocristal plat ainsi obtenu par la méthode de Bragg, en rayonnement monochromatique, comme pour la forme IV (chap. III). Alors que les cristaux de nitrate pur sont allongés en longues aiguilles suivant l'axe  $c = 5,746 \text{ \AA}$ , en présence de métaphosphate, la croissance se fait suivant des plans contenant les axes  $b$  et  $c$ . L'axe de facile développement  $c$  est conservé et les cristaux plats sont d'ailleurs légèrement allongés suivant cet axe.

La croissance suivant l'axe  $a$  ne se fait pas. Cet arrêt de croissance pourrait avoir pour cause une adsorption d'ions  $(\text{PO}_3)^-$  sur les groupes  $\text{NO}_3^-$  puisque, comme nous l'avons vu, les distances  $(\text{PO}_3)^- \cdot (\text{PO}_3)^-$  et  $(\text{NO}_3)^- \cdot (\text{NO}_3)^-$  sont sensiblement identiques. Cet « accolement » ne peut être réalisé avec les solutions solides du nitrate d'ammonium puisque les distances ne sont plus identiques.

Il est à noter que si le métaphosphate d'ammonium a une influence semblable, par contre le métaphosphate de potasse s'est révélé sans action.

Des faits analogues ont déjà été signalés : Raistrick (26) explique que l'absence de précipitation de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  lors de la chauffe d'eaux contenant du bicarbonate de calcium est due à l'adsorption d'ions  $(\text{PO}_3)^-$ . Les chaînes  $(\text{PO}_3)^-$  qui peuvent prendre place dans le réseau de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  empêche la formation des cristaux, donc du précipité de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .

**Addition de colorants.** — Parmi les composés organiques essayés, seul le colorant « acide Magenta » a modifié la cristallisation. L'acide Magenta (fuchsine sulfonée) oriente la cristallisation en lamelles très friables, et ceci pour des additions très faibles, de l'ordre de 0,5 p. 100. Ce colorant, dérivé du triphénylméthane, de structure moléculaire complexe, possède des groupements  $\text{SO}_3\text{H}^-$  et  $\text{M}^{2+}$  qui pourraient exercer une influence électrique sur les radicaux  $(\text{NH}_4)^+$  et  $\text{NO}_3^-$  du nitrate d'ammonium. Dans le but d'approfondir ce phénomène, nous avons étudié l'influence de composés organiques à structures moléculaires plus simples, mais voisines de celle de l'acide Magenta :

- fuchsine basique, c'est-à-dire sulfonée,
- acide benzène sulfonique,
- acide naphthionique,
- acide sulfanilique,
- acide métanitrobenzolsulfonique.

Tous ces essais ont été négatifs. Aucun de ces corps ajoutés lors d'une cristallisation n'a modifié le faciès des cristaux obtenus. Il semble donc qu'il y ait une relation très particulière entre la struc-

ture de ces deux corps : nitrate et acide Magenta. Il y aurait adsorption du colorant suivant certains plans. Cette adsorption s'opposerait à la croissance suivant l'axe perpendiculaire à ces plans et il s'ensuit un développement en tablettes suivant les deux autres axes. L'examen par la méthode de Bragg d'un monocristal ainsi développé nous indique que la croissance se fait également suivant les axes *b* et *c*. Comme avec le métaphosphate de sodium, le développement le long de l'axe *a* est arrêté.

### CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans notre travail, nous avons étudié, par l'analyse thermique différentielle, l'évolution du nitrate d'ammonium dans une zone de température allant de  $-60^{\circ}$  à  $170^{\circ}$ . Au chauffage, apparaissent les anomalies endothermiques correspondant aux transitions  $V \rightarrow IV$  ( $-18^{\circ}$ ),  $IV \rightarrow III$  ( $32^{\circ}$ ),  $III \rightarrow II$  ( $82^{\circ}$ ) et  $II \rightarrow I$  ( $125^{\circ}$ ), en accord avec les données déjà acquises. Lors du refroidissement, la transition  $I \rightarrow II$  se produit réversiblement mais il y a un passage direct de la forme  $II$  à la forme  $IV$  ( $55^{\circ}$ ) sans passage intermédiaire par la forme  $III$ ; la transformation  $IV \rightarrow V$  est, elle aussi réversible.

Nous avons apporté une contribution à la connaissance du mécanisme de ces transformations en étudiant les différentes solutions solides que le nitrate d'ammonium peut donner par substitution d'ions  $(NH_4)^{+1}$  par des ions monovalents. La substitution par  $Na^{+1}$  est impossible car le rayon ionique ( $0,98 \text{ \AA}$ ) est par trop différent de celui de l'ammonium ( $1,48 \text{ \AA}$ ); par contre,  $K^{+1}$  ( $1,33 \text{ \AA}$ ),  $Cs^{+1}$  ( $1,65 \text{ \AA}$ ) et  $Tl^{+1}$  ( $1,50 \text{ \AA}$ ) se sont substitués facilement et assez largement pour provoquer des déplacements importants des points de transformation du nitrate d'ammonium. Quel que soit le substituant, la transition  $II \rightarrow I$  voit sa température abaissée. La substitution par  $K^{+1}$  abaisse la température du passage  $IV \rightarrow III$ : la forme  $III$  devient ainsi stable à la température ordinaire. Les additions de  $Cs^{+1}$  et  $Tl^{+1}$  abaissent fortement la température du passage  $III \rightarrow II$  et à la température ordinaire, c'est la forme  $II$  qui devient stable. La substitution par  $Rb^{+1}$  dont le rayon ( $1,48 \text{ \AA}$ ) est identique à celui de  $(NH_4)^{+1}$  ne modifie en rien les points de transformations. L'influence des ions substituants est donc liée à leur différent rayon ionique.

En tenant compte des études antérieures, nous pouvons, grâce à nos résultats, décrire le mécanisme de transformation du nitrate d'ammonium de la manière suivante. La transition  $V \rightarrow IV$  ( $-18^{\circ}$ ) est due à la mise en rotation des groupes  $(NH_4)$  qui, jusqu'à cette température, possédaient, comme dans tous les sels d'ammonium, à

basse température, une orientation fixée dans le réseau. Dans les solutions solides, cette transition verra sa température se modifier, puis elle disparaîtra. La transition IV  $\rightarrow$  III est un véritable changement de structure avec variation du nombre de coordinance (de 8 à 6) s'accompagnant d'un phénomène dilatométrique important : le rapport  $R(\text{NH}_4)^+/R(\text{NO}_3)^-$  est voisin de la valeur 0,73 qui marque la frontière entre les zones de stabilité du réseau NaCl et du réseau CsCl. Dans les solutions solides, cette transformation sera facilitée ou rendue plus difficile suivant que l'ion substituant sera plus petit ( $\text{K}^+$ ) ou plus gros ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Tl}^+$ ) que l'ion  $(\text{NH}_4)^+$ . Le passage III  $\rightarrow$  II est lié à un déplacement des ions  $(\text{NO}_3)^-$  dont les plans viennent se placer à  $45^\circ$  des faces latérales. Ce déplacement des ions  $(\text{NO}_3)^-$  sera gêné lorsque les ions  $(\text{NH}_4)^+$  seront substitués par des ions plus gros, facilité dans le cas contraire. La transition II  $\rightarrow$  I est due à la mise en rotation des ions  $(\text{NO}_3)^-$  qui atteignent alors la symétrie sphérique. Cette transition sera peu affectée par les solutions solides. Le passage II  $\rightarrow$  IV observé au refroidissement s'interprète facilement : les deux formes II et IV ont même nombre de coordinance (8) et les structures sont très voisines. Elles ne diffèrent que par l'orientation des plans  $(\text{NO}_3)^-$ . Lors du refroidissement, le passage II  $\rightarrow$  IV se fait alors directement par une simple rotation de  $45^\circ$  des plans des ions  $(\text{NO}_3)^-$ . Il se produit un léger aplatissement de la maille, sans que le nombre de coordinance ne varie.

On voit que les modifications des températures caractéristiques du nitrate d'ammonium du fait des substitutions, apportent des documents nouveaux à la connaissance des transformations de ce sel.

Dans l'appendice, nous avons résumé les quelques essais réalisés en vue de modifier le faciès de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  en forme IV. Seules les additions de métaphosphate de sodium et celles du colorant « acide Magenta » se sont révélées capables de changer en une forme lamellaire le faciès acidulaire ordinaire.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) WALLERANT. — *Bull. Soc. Min.*, 1905, **28**, 315; *C. R. Acad. Sci.*, 1900, **142**, 217.
- (2) BEHN. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1908, **80**, 448.
- (3) COHEN et KOOP. — *Akad. Amst. Versl.*, 1923, **32**, 955.
- (4) BRIDGMANN. — *Proc. Am. Acad.*, 1915-1916, **51**, 605.
- (5) HENDRICKS, POSNACK, KRACEK. — *J. Am. Soc.*, 1932, 2766.
- (6) WEST. — *J. Am. Soc.*, 1932, **54**, 2256.
- (7) NAGAMIYA. — *Compte Rendu du Colloque « Changement de phases »*. *Soc. Chim. Phys.*, Paris, 1952, 251.

- (8) GMELINS. — *Handbuch der Anorg. Chemie*, **23**, 93.
  - (9) FLATT, WIEHELM, BURKHARDT. — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1600.
  - (10) CRENSHAW et RITTER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1932, B **16**, 143.
  - (11) MANDLEBERG et STAVELEY. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2736.
  - (12) HAVIGHURST, MACK, BLAKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 29.
  - (13) PARIS et COCHEY-MUCHY. — *Changement de phases*, 259.
  - (14) COCHEY-MUCHY. — *Thèse Lyon*, 1952.
  - (15) GOODWIN et WHESTONE. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1455.
  - (16) BRIDGMANN. — *Proc. Am. Acad.*, 1915-1916, **51**, 598.
  - (17) HENDRICKS, DEMING, JEFFERSON. — *Z. Kristal.*, 1933, A **85**, 143.
  - (18) ZINTL, HANCKE. — *Z. Phys. Ch.*, 1935, A **174**, 313.
  - (19) FINBAK, HASSEL. — *Z. Phys.*, 1937, **5**, 460.
  - (20) PAULING. — *The nature of Chemical Bond*, 1945.
  - (21) WYCKOFF. — *Crystal Structures*, 1.
  - (22) *Structur Bericht*, 1928-1932, **11**, 72.
  - (23) HUCKEL. — *Structural of Chemistry of Inorg. Compounds*, 1951, **11**, 667.
  - (24) LEHMAN. — *Z. Kristall*, 1887, **13**, 389.
  - (25) WHESTONE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 5.
  - (26) RAISTRICK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 5.
-

# RECHERCHES SUR LES HYDRATES DE CARBONE ET DÉRIVÉS PRÉSENTS DANS LA GÉLATINE ET SUR LEUR ACTION SUR LES PROPRIÉTÉS PHOTOGRAPHIQUES DES COUCHES PHOTSENSIBLES

Par JEAN-MARC LANDUCCI

## PREMIÈRE PARTIE

### LES SUBSTANCES RÉDUCTRICES CONTENUES DANS LES GÉLATINES

## INTRODUCTION

Depuis leur découverte, en 1878, les propriétés des couches sensibles aux « gélatino-halogénures » d'argent ont suscité de nombreuses recherches, qui mirent en évidence le rôle capital de la gélatine employée lors de la préparation de l'émulsion.

Il apparut assez vite que seules les gélatines dites « de premier bouillon » donnent des résultats acceptables. Les effets en sont cependant très différents suivant l'origine : peau de veau, de porc, os de veau, etc...

Aussi l'idée s'imposa que si les gélatines jouent dans les émulsions un rôle en tant que colloïdes, elles agissent également, et peut-être, surtout, par les impuretés qu'elles contiennent. L'influence sur les propriétés photographiques de l'origine des matières premières et du

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 25 octobre 1954 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.



mode de préparation des gélatines s'explique alors par l'influence de ces variables sur la nature et la concentration des impuretés actives.

Les travaux entrepris sur cette base devaient déceler une grande variété d'impuretés actives : sensibilisateurs, désensibilisateurs, promoteurs de voile, antivoiles, retardateurs et accélérateurs de maturation, etc., et en même temps révéler la complexité décourageante du problème que ces travaux cherchaient à résoudre.

En effet, l'action d'une même impureté peut varier considérablement suivant sa concentration, et même suivant les autres impuretés présentes, ce qui a fait dire qu'il n'existe pas deux gélatines rigoureusement identiques.

Même dans le cas des impuretés actives les plus anciennement connues, les agents sulfurants (découverts par S. E. Sheppard, en 1925 <sup>(1)</sup>) bien que sachant les déceler et les doser <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> on n'a pas encore définitivement fixé leur nature, leurs origines et leurs actions.

Simultanément, d'autres chercheurs ont travaillé à expliquer le mécanisme du phénomène photographique proprement dit. Il fallait savoir pourquoi les grains de bromure d'argent exposés à la lumière étaient développables, alors que ceux qui étaient restés à l'obscurité ne l'étaient pas. Ils ont trouvé que cette différence de comportement était due à la présence dans le grain isolé de petits amas d'argent métallique (voir 3<sup>e</sup> partie). On songea vite à incorporer artificiellement au cristal d'halogénure d'argent de tels amas d'argent pour en accroître la sensibilité à la lumière, soit par addition d'argent colloïdal, soit par réduction *in situ* d'une fraction de l'halogénure d'argent. Cette sensibilisation par réduction fait l'objet de plusieurs brevets.

On s'est ensuite demandé si de semblables amas ne se formaient pas normalement, même sans addition de réducteurs artificiels, par suite de la présence de réducteurs naturels dans les gélatines.

K. W. Chibissoff et ses collaborateurs ont étudié la réaction de la gélatine sur les halogénures d'argent d'une émulsion pendant les maturations physiques et chimiques. Ils purent suivre la cinétique de cette réaction en dosant l'argent métal, par la méthode de F. Weigert et F. Luhr <sup>(5)</sup>, et le soufre actif par la méthode de S. E. Sheppard <sup>(6)</sup>, méthodes modifiées par A. K. Mikhailova et K. W. Chibissoff <sup>(7)</sup>. Leurs conclusions sont les suivantes :

<sup>(1)</sup> S. E. SHEPPARD, *Phot. Jl.*, 1925, 65, 380; *Sc. et Ind. Phot.*, 9L, 1925 [1], 5R, 149.

<sup>(2)</sup> S. E. SHEPPARD et J. H. HUDSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1930, 2, 73.

<sup>(3)</sup> M. ABRIBAT, *Sc. et Ind. Phot.*, 1941 [2], 12, 1.

<sup>(4)</sup> A. STEIGMANN, *Sc. et Ind. Phot.*, 1949 [2], 20, 318.

<sup>(5)</sup> F. WEIGERT et F. LUHR, *Zeitsch. für Wiss. Phot.*, 1930, 27, 312.

<sup>(6)</sup> S. E. SHEPPARD et J. H. HUDSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1930, 2, 73.

<sup>(7)</sup> A. K. MIKHAILOVA et K. W. CHIBISSOFF, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 57.

La gélatine réagit sur les ions argent pour donner à la fois de l'argent métal et du sulfure d'argent. La vitesse de formation du sulfure décroît constamment au cours du temps, tandis que la réduction de l'argent est autocatalytique <sup>(8)</sup>. Cette réaction de réduction est précédée d'une période de latence variable d'une gélatine à l'autre <sup>(9)</sup>. La comparaison des propriétés des émulsions avec les quantités de sulfure d'argent et d'argent métal formées au cours des maturations montre que l'argent métal joue le rôle principal, tandis que le sulfure ne fait que renforcer son action <sup>(8)</sup>. Si l'on diminue le temps de latence précédant la réduction (par addition de sulfate d'hydrazine, ou par maturation à température plus élevée) le voile survient après un temps de maturation plus court; les courbes donnant, d'une part, la montée du voile et, d'autre part, la quantité d'argent réduit en cours de maturation, sont semblables <sup>(10)</sup>. La réaction de la gélatine sur les halogénures se produit pendant les deux maturations: pendant la maturation physique, elle donne des centres internes, tandis que la maturation chimique conduit à des centres externes <sup>(11)</sup>. Ces centres internes concurrencent les centres externes pendant la formation de l'image latente, de sorte que l'on observe un abaissement apparent de sensibilité si le révélateur n'agit que sur les germes externes <sup>(12)</sup>.

Les germes de voile, les germes d'image latente (T. S. Arnold) <sup>(13)</sup> et les centres de sensibilité <sup>(14)</sup> seraient constitués uniquement d'argent métal, les réactifs sulfurants ne faisant que favoriser la réduction des ions argent.

Les travaux d'autres auteurs confirment cette thèse. F. Evva et O. Sziman <sup>(15)</sup> n'ont trouvé aucune relation entre la vitesse de maturation physique d'une émulsion, maturation suivie par la méthode de H. Ammann-Brass <sup>(16)</sup>, et sa teneur en soufre labile; leurs mesures indiquent que la réaction de formation du sulfure d'argent est beaucoup trop lente pour pouvoir intervenir pendant la maturation physique.

H. W. Wood <sup>(17)</sup> a noté une sensibilisation lors d'une maturation à forte concentration en ions argent et à pH élevé. Cette sensibilisation

<sup>(8)</sup> A. A. TITOV et I. M. RATNER, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 20.

<sup>(9)</sup> A. A. TITOV, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 41.

<sup>(10)</sup> K. W. CHIBISOV et A. A. TITOV, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 95.

<sup>(11)</sup> K. W. CHIBISOV et A. K. MIKHAILOVA, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 75.

<sup>(12)</sup> A. A. TITOV et A. K. MIKHAILOVA, *Trudy Nikfi*, 1947, 8, 105.

<sup>(13)</sup> T. S. ARNOLD, *Dokl. Ak. Nauk. SSSR*, 1953, 88, 289.

<sup>(14)</sup> K. W. CHIBISOV, A. A. TITOV, A. K. MIKHAILOVA, *Dokl. Ak. Nauk. SSSR*, 1952, 84, 547.

<sup>(15)</sup> F. EVVA et O. SZIMAN, *Magyar Kem. Folyo*, 1953, 59, 97.

<sup>(16)</sup> H. AMMANN-BRASS, *Sc. et Ind. Phot.*, 1948 [2], 19, 401.

<sup>(17)</sup> H. W. WOOD, *Royal Phot. Soc. Cent. Conf.*, 1953; *Jl. Phot. Sc.*, 1953, 1, 163.

n'a pas lieu si le milieu est acide ou oxydant, ou si la concentration de l'émulsion en gélatine est très faible. Elle a été attribuée à la formation d'argent métal par action réductrice de la gélatine dans les conditions de maturation.

W. G. Lowe et ses collaborateurs <sup>(18)</sup> confirment certains résultats de K. W. Chibissoff : ils ont montré que la sensibilisation par réduction accroît à la fois la sensibilisation interne et externe (donc agit pendant les deux maturations) tandis que les agents sulfurants n'agissent que sur la sensibilité externe (donc agissent pendant la maturation chimique).

Si l'ensemble de ces travaux insiste sur l'importance des effecteurs par réduction, il ne précise pas leur nature. C'est d'ailleurs une question qui semble n'avoir provoqué que peu de recherches. Les quelques auteurs qui se sont préoccupés de l'origine du pouvoir réducteur l'ont attribué aux hydrates de carbone signalés dans le collagène ou aux nitrites et sulfites provenant d'impuretés minérales des matières premières.

Il faut cependant excepter A. Steigmann qui a émis l'hypothèse que le pouvoir réducteur était dû à la présence d'aldéhydes provenant de différentes sources. En particulier, la dégradation des mucopolysaccharides des peaux conduit à la glucosamine, qui, sous l'influence des nitrites (autre impureté des collagènes) se transforme en chitose, puis en 5-hydroxyméthyl furfural <sup>(19)</sup>.

D'après A. Steigmann, ces aldéhydes auraient un rôle assez complexe. Ils seraient responsables de la formation des germes d'or actifs dans les émulsions sensibilisées à l'or <sup>(20)</sup>. Les gélatines « inertes » à l'or ne donnent pas, en effet, les réactions des aldéhydes de l'auteur <sup>(21)</sup>. Ils agiraient aussi comme retardateurs de maturation dans certains cas <sup>(22)</sup>.

Leur forme active serait une combinaison d'acides thioaminés et d'aldéhydes, formant des acides thiazolidine-carboxyliques. A. Steigmann a, en effet, observé qu'un mélange de formol et de cystine préparé dans certaines conditions, présente un caractère sensibilisateur <sup>(23)</sup>. Ce mélange a les mêmes propriétés que les acides thiazolidine-carboxyliques <sup>(24)</sup> dont on peut d'ailleurs expliquer la formation

<sup>(18)</sup> W. G. LOWE J. F. JONES et H. E. ROBERTS, *Photographic Sensitivity*, Butterworths ed. London, 1951, 112

<sup>(19)</sup> A. STEIGMANN, *Sc. Ind. Phot.*, 1950 [2], 21, 10.

<sup>(20)</sup> A. STEIGMANN, *Brit. Jl. Phot.*, 1949, 96, 223.

<sup>(21)</sup> A. STEIGMANN, *Brit. Jl. Phot.*, 1951, 98, 378.

<sup>(22)</sup> A. STEIGMANN, *Sc. et Ind. Phot.*, 1951 [2], 22, 444.

<sup>(23)</sup> A. STEIGMANN, *IX<sup>e</sup> Congrès Int. Phot. Paris*, 1935, 387 ; *Sc. et Ind. Phot.*, 1935 [2], 6 299

<sup>(24)</sup> A. STEIGMANN, *Sc. Ind. Phot.*, 1946 [2], 21, 97 ; *Brit. Jl. Phot.*, 1946, 93, 3.

à partir des aldéhydes et des acides thioaminés de la gélatine<sup>(19)</sup> <sup>(22)</sup>.

Ces acides sont plus réducteurs que les corps qui ont servi à les préparer.

Cette hypothèse de A. Steigmann explique donc la synergie (agents sulfurants + sensibilisateurs par réduction) déjà signalée par K. W. Chibissov et ses collaborateurs, sans qu'elle précise d'ailleurs si ce sont les agents sulfurants qui renforcent l'action des réducteurs ou si c'est le contraire.

Cependant, il ne s'agit là que d'une hypothèse. On ne rencontre mention, dans aucun des mémoires de A. Steigmann, d'une analyse ayant prouvé la présence d'acides thiazolidine-carboxyliques dans les gélatines. Quant à la présence des aldéhydes, elle n'est justifiée que par quelques réactions colorées d'un caractère très général, exception faite de celle de l'acide 2-thiobarbiturique qui est assez spécifique. Aucune analyse spectrophotométrique de ces réactions colorées ne semble avoir été effectuée.

Le problème des réducteurs naturels de la gélatine est donc encore très neuf. Ni leur nature, ni leur mode d'action ne sont actuellement connus de façon satisfaisante.

Le présent travail a été entrepris en vue d'éclaircir ce point particulier du rôle chimique des gélatines sur les émulsions.

## CHAPITRE PREMIER

### Les faits connus.

Les gélatines contiennent un certain nombre d'impuretés présentant un caractère réducteur :

- 1° des hydrates de carbone et leurs dérivés ;
- 2° des nitrites ;
- 3° des sulfites.

1° **Les hydrates de carbone.** — Ils existent dans les matières premières auxquelles ils sont liés biologiquement, sous forme de mucopolysaccharides.

Ces mucopolysaccharides ont été signalés dans les peaux à plusieurs reprises <sup>(25-28)</sup>.

<sup>(25)</sup> A. CLAUDE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 684.

<sup>(26)</sup> K. MEYER et E. CHAFFEE, *J. Biol. Chem.*, 1940, 133, 83. "

<sup>(27)</sup> E. CHAIN et E. S. DUTHIE, *Brit. J. Exp. Path.*, 1940, 21, 321.

<sup>(28)</sup> G. RIZZOLI, *Dermatologica*, 1951, 103, 349.



On les rencontre aussi dans les cartilages <sup>(29)</sup> et dans les os <sup>(30)</sup>.

Ces mucopolysaccharides sont composés d'acide hyaluronique et de sulfate de chondroïtine <sup>(25-28)</sup>, eux-mêmes scindés en sucres aminés et acide glycuronique par action de la hyaluronidase <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup>. Les réactions des sucres aminés et des acides uroniques ont d'ailleurs été observées sur les peaux, les cartilages et les os <sup>(28-30)</sup>.

J. H. Bowes <sup>(33)</sup> attribue à ces mucopolysaccharides une part dans la cohésion mécanique du collagène : ils joueraient le rôle d'un ciment reliant entre elles les fibres constituées par le collagène proprement dit.

D'autres hydrates de carbone existent d'après J. Beck <sup>(34)</sup> dans le collagène : ce seraient le glucose et le galactose, à l'état non fermentescible et en proportions sensiblement équimoléculaires. Le galactose (ainsi que du mannose) avait d'ailleurs été signalé dans les produits de dégradation du mucopolysaccharide des os <sup>(30)</sup>.

Aussi a-t-il été plus ou moins admis *ipso facto* que les gélatines contenaient également des hydrates de carbone, soit sous forme des polysaccharides eux-mêmes, soit sous forme de sucres simples provenant de leur dégradation. A notre connaissance, aucun auteur n'a recherché directement les hydrates de carbone dans les gélatines, si ce n'est J. N. Blake et F. H. Plaster <sup>(35)</sup> qui y ont trouvé du lactose.

**2° Les nitrites.** — Les matières premières servant à la préparation des gélatines contiennent très souvent des traces de nitrates (surtout lorsqu'il s'agit de gélatines d'os). Ces traces de nitrates sont converties en nitrites lorsque les conditions de traitement sont favorables au développement des bacilles *Escheridia Coli*.

A. Steigmann <sup>(36)</sup> a été gêné par ces nitrites lors de ses tentatives pour caractériser les sucres dans les gélatines au moyen de réactions colorées.

**3° Les sulfites.** — Les gélatines peuvent contenir des traces de sulfites. Leur origine est assez mal définie.

<sup>(29)</sup> S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.*, 1948, 43, 387.

<sup>(30)</sup> J. E. EASTOE, *Nature*, 1953, 171, 1099.

<sup>(31)</sup> G. LEDDERHOSE, E. FISCHER, E. ANDREAE, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1880, 13, 822 ; *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1903, 36, 2589.

<sup>(32)</sup> W. A. V. EKEINSTEIN et J. J. B. BLANKSMA, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1910, 43, 2360.

<sup>(33)</sup> J. H. BOWES, *Research.*, 1951, 4, 155.

<sup>(34)</sup> J. BECK, *J. Res. Bur. Stand.*, 1941, 27, 507.

<sup>(35)</sup> J. N. BLAKE et F. H. PLASTER, *J. Soc. Leather Trades Chem.*, 1950, 177.

<sup>(36)</sup> A. STEIGMANN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1945, 64, 220.



## DISCUSSION

S'il n'est guère douteux que les matières premières renferment des quantités appréciables de mucopolysaccharides (les os, par exemple, contiennent 0,075 p. 100 de mucopolysaccharides pour 18,64 p. 100 de collagène <sup>(30)</sup>, l'état sous lequel se trouvent les hydrates de carbone dans les gélatines est loin d'être connu.

En effet les résultats des divers auteurs divergent :

J. Beck : glucose et galactose <sup>(34)</sup>.

J. N. Blake : lactose <sup>(35)</sup>.

J. H. Bowes : hexosamine non précisée <sup>(33)</sup>.

J. E. Eastø : glucose 2-amine, galactose 2-amine, acide glucuronique, galactose, mannose <sup>(30)</sup>.

A. Steigmann : non précisé.

Il nous semble que la raison de cette dispersion des résultats est due à l'emploi par ces divers auteurs de réactions colorées en milieu acides forts, réactions qui ne sont pas suffisamment spécifiques, ni même parfois reproductibles. Le principal défaut de ces réactions colorées est que le réactif n'agit pas sur les sucres eux-mêmes, mais sur les produits résultant de leur dégradation par le milieu réactionnel. Or, tous les sucres d'une même famille ont la même chaîne de dégradation. Tous les hexoses, par exemple, commencent par se dégrader en 5-hydroxyméthylfurfural <sup>(37)</sup>; pour les pentoses, l'un des premiers termes de dégradation est le furfural, etc... On conçoit, dès lors, qu'il soit malaisé de distinguer un hexose d'un autre par de telles réactions. D'une étude critique de 32 de ces réactions, R. Friedmann <sup>(38)</sup> conclut que trois seulement sont utilisables :

— la méthode de M. Sørensen et G. Haugaard à l'orcinol <sup>(39)</sup>;

— la méthode de S. Gurin et D. B. Hood au carbazole <sup>(40)</sup>;

— la méthode de Z. Dische et H. Popper au scatole <sup>(41)</sup>.

Encore fallait-il opérer dans des conditions rigoureusement standardisées, et ces résultats étaient obtenus en l'absence de protéines.

Nous avons nous-mêmes <sup>(42)</sup> signalé l'incertitude qu'entraîne l'emploi de telles méthodes de caractérisation dans le cas de nombreuses protéines.

<sup>(37)</sup> W. v. EKEINSTEIN et J. J. B. BLANKSMA, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1910, 43, 2355.

<sup>(38)</sup> R. FRIEDMANN, *Biochem. Z.*, 1933, 260, 247.

<sup>(39)</sup> M. SØRENSEN et G. HAUGAARD, *Biochem. Z.*, 1933, 260, 247.

<sup>(40)</sup> S. GURIN et D. B. HOOD, *J. Biol. Chem.*, 1939, 131, 211.

<sup>(41)</sup> Z. DISCHE et H. POPPER, *Biochem. Z.*, 1926, 175, 371.

<sup>(42)</sup> J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. PIMONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 20, 1072.

De ces trois méthodes, seule celle de Sørensen et G. Haugaard, après modification par W. Grassman et H. Schleich<sup>(43)</sup> a été utilisée pour des travaux quantitatifs sur le collagène.

Cependant, les hydrates de carbone et leurs dérivés présentent un grand intérêt dans la question qui nous occupe. En effet, les autres substances réductrices (nitrites, sulfites) n'apparaissent pas dans toutes les gélatines, et il est facile de les éliminer des gélatines où elles se trouvent par déminéralisation ou traitement oxydant. Il n'en est pas de même pour les hydrates de carbone, qui, étant liés *in vivo* aux constituants des matières premières, doivent se retrouver dans toutes les gélatines sans exception.

Disons même que ce sont les seules substances pouvant être considérées comme impuretés réductrices *naturelles* des gélatines.

C'est pourquoi nous nous sommes attaché tout d'abord à la recherche et à la caractérisation des substances hydrocarbonées, exclusivement.

## CHAPITRE II

### Les réactions colorées.

Nous avons commencé cette recherche par l'étude de quelques réactions colorées simples, en leur demandant seulement des renseignements susceptibles de faciliter l'utilisation ultérieure de moyens analytiques plus précis.

#### Réaction de l' $\alpha$ -naphtol.

C'est la réaction de Møllisch<sup>(44)</sup>, l'une des plus anciennes réactions des sucres. L'emploi de réactifs très purs, et de conditions standardisées judicieusement (après étude de l'influence des concentrations, durées, températures) permettent d'atteindre une reproductibilité satisfaisante.

**Spectres obtenus avec des oses purs.** — Les oses donnent une coloration présentant deux maxima d'absorption, dont l'un beaucoup plus intense que l'autre. Il en résulte que la position du maximum faible est assez approximative.

---

<sup>(43)</sup> W. GRASSMAN et H. SCHLEICH, *Biochem. Z.*, 1935, 277, 320.

<sup>(44)</sup> MØLLISCH, *Monatsh.*, 1888, 198.

Tous les aldohexoses donnent le même spectre, qui diffère d'ailleurs peu de celui des pentoses et des méthylpentoses. Les cétohexoses ont un maximum principal légèrement décalé :

Sucre	Max. faible	Max. fort
Aldohexoses . . . . .	500 m $\mu$	570 m $\mu$
Cétohexoses . . . . .	530 »	590 »
Pentoses . . . . .	530 »	570 »
Méthylpentoses . . . . .	510 »	570 »

La plus grande différence entre les oses purs réside plutôt dans les vitesses de réaction. Cependant, si ces écarts peuvent permettre de reconnaître un sucre isolé, elles ne peuvent caractériser les constituants d'un mélange.

De plus, l'intensité de la coloration n'est pas proportionnelle à la concentration de l'ose essayé, soit que le colorant formé ne suit pas la loi de Beer-Lambert, soit que la vitesse de la réaction dépend de la concentration.

**Réaction sur les gélatines.** — On obtient des courbes analogues à celles que donnent les oses : maximum principal assez intense à 570 m $\mu$ , maximum secondaire situé vers 510 m $\mu$ . Les courbes obtenues présentent une reproductibilité satisfaisante.

La présence de gélatine n'inhibe pas la réaction des sucres : un mélange de lactose et de gélatine donne sensiblement la somme des spectres d'absorption de cette gélatine et de la même quantité de lactose.

L'intensité de la coloration croît avec la durée de la réaction. Comme le même phénomène s'observe avec les oses purs on ne peut se baser sur cette croissance pour savoir si les oses qui donnent la réaction de la gélatine sont libres ou s'ils sont combinés à la molécule protéique et libérés progressivement par le milieu réactionnel.

Pour tenter de préciser ce point, nous avons fait une série de réactions dans des conditions identiques, sur la même gélatine, mais après des temps croissants d'hydrolyse par l'acide sulfurique 2N.

Si cette hydrolyse est faite à froid, on n'observe pratiquement pas de différences pour des temps croissant jusqu'à deux heures.

Si l'hydrolyse est effectuée à 100°, on remarque un accroissement notable de l'intensité de la coloration, surtout sensible pendant les premières minutes d'hydrolyse.

**Discussion.** — L'ensemble de ces résultats permet de conclure à la présence dans les gélatines essayées d'au moins un sucre. La position

du maximum secondaire semblerait indiquer un méthylpentose, mais ceci ne saurait être accepté sans réserve : le maximum en question est flou et sa position est mal définie. On sait, en outre, que l'écart entre les différents types de sucres n'est pas suffisant pour permettre leur caractérisation dans un mélange.

Les essais sur les gélatines diversement hydrolysées suggèrent qu'une partie des sucres présents est libre, ou tout au moins très faiblement liée (partie qui donne la réaction sans hydrolyse) le reste étant de plus en plus fortement lié à la molécule protéique (ce qui donne le supplément accessible seulement après hydrolyse). Cette fraction liée serait aussi abondante que la fraction libre soit 2 à 4 parties pour 1 000 environ (exprimé en glucose).

Ce chiffre, étant données les grandes différences de comportement entre les différents sucres, ne constitue qu'un ordre de grandeur de la teneur en hydrate de carbone des gélatines étudiées.

### Réaction de l'anthrone.

Nous avons suivi le mode opératoire de F. J. Viles et L. Silverman <sup>(45)</sup>.

#### *Réaction de l'anthrone sur divers oses et sur les acides aminés.* —

Les aldohexoses, les cétohexoses et les pentoses donnent un maximum d'absorption unique situé à 630 m $\mu$ . L'intensité de la coloration croît dans le sens de cette énumération.

Les acides uroniques donnent un maximum unique situé à 560 m $\mu$ .

Les acides aminés, quand on emploie des quantités du même ordre de grandeur que celles qui donnent des absorptions notables pour les oses, ne réagissent pas. Toutefois, en utilisant des doses d'acides aminés considérablement plus fortes, on obtient une coloration, dont le spectre d'absorption présente un maximum unique à 590 m $\mu$ -50 mg de proline, par exemple, donnent la même densité optique au maximum d'absorption que 300  $\mu$ g de lactose.

On sait que les amino-acides peuvent se combiner aux oses pour former des N-glucosides.

Nous avons donc essayé la réaction de l'anthrone sur un de ces corps, le N-mannosido-lysine. On obtient un maximum unique situé à 620 m $\mu$ , ce qui semblerait indiquer que le N-mannosido-lysine n'est pas stable dans le milieu réactionnel, et que l'on observe la superposition des deux spectres de la lysine et du mannose, ce qui se traduit par un maximum intermédiaire.

---

(45) F. J. VILES et L. SILVERMAN, *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 950.

**Réaction sur les gélatines.** — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — La température modifie la forme de la courbe d'absorption. Ce fait est provoqué par la croissance rapide du maximum des acides aminés. Ce maximum croissant plus vite que les autres tend à les faire disparaître. On peut également penser qu'une élévation de température tend à détruire les hydrates de carbone.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE LA RÉACTION. — Un accroissement du temps séparant le mélange des réactifs de la mesure du spectre d'absorption se traduit par une augmentation d'intensité de la coloration. Cette augmentation est plus rapide que celle que l'on observe dans les mêmes conditions avec un sucre pur. Elle est donc due à l'hydrolyse de la gélatine par le milieu réactionnel, hydrolyse qui libère des acides aminés et des hydrates de carbone.

**Spectres obtenus avec les gélatines.** — Ces spectres possèdent un point commun : ils présentent tous un maximum intense entre 590 et 630 m $\mu$ .

Ce maximum principal s'explique aisément par l'action combinée des acides aminés et des sucres : il est d'autant plus près de 630 m $\mu$  que les sucres sont plus labiles et en plus grande proportion.

Certaines courbes d'absorption montrent d'ailleurs un minimum vers 610 m $\mu$ , ce qui est en accord avec l'hypothèse que le maximum principal des gélatines est dû à la superposition de deux bandes d'absorption très voisines.

**Discussion.** — La position et parfois la forme du maximum principal obtenu par action de l'anthrone sur les gélatines indique nettement la présence d'hydrates de carbone. Comme pour l' $\alpha$ -naphtol, l'influence du temps montre bien qu'une partie seulement de ces sucres est labile, l'autre ne pouvant être libérée que par hydrolyse de la gélatine.

L'interférence des amino-acides rend impossible tout dosage précis ; ce dosage serait d'ailleurs de toute façon assez illusoire car les pentoses réagissent considérablement plus que les autres sucres. L'impossibilité où l'on se trouve de doser des hexoses par cette méthode en présence de pentoses avait d'ailleurs déjà été signalée par R. Johanson <sup>(46)</sup>.

On peut apprécier un ordre de grandeur : la teneur exprimée en lactose serait de 0,5 à 3 p. 1 000, en poids.

Cet ordre de grandeur est en bon accord avec celui que donne la réaction de l' $\alpha$ -naphtol (2 à 4 p. 1 000).

---

(<sup>46</sup>) R. JOHANSON, *Nature*, 1953, **171**, 176.



### Réaction du naphtorésorcinol.

Le naphtorésorcinol est un réactif des acides uroniques, assez sensible pour être employé en microdosage (de 10 à 150  $\mu$ g).

Nous avons suivi le mode opératoire de P. Jarrige (<sup>47</sup>).

**Réaction des oses purs.** — Les longueurs d'ondes d'absorption et l'importance de celle-ci sont résumées par le tableau suivant :

Ose	300 m $\mu$	400 m $\mu$	415 m $\mu$	480 m $\mu$	580 m $\mu$	730 m $\mu$
Aldohexoses . .	o	Très int.	o	o	Très faible	o
Cétohexoses. . .	o	o	Très int.	o	Faible	o
Méthylpentoses .	o	Très int.	o	Faible	Faible	o
Pentoses. . . .	o	Intense	o	Moyen	Faible	o
Hexosamines . .	Faible	o	o	o	o	Faible
Acides uroniques.	o	o	o	o	Très int.	o

On voit que si les absorptions des autres oses peuvent gêner un dosage précis des acides uroniques, elles ne sauraient empêcher de les déceler, à moins que les acides uroniques ne soient présents à des doses extrêmement faibles vis-à-vis des autres oses.

**Réaction sur diverses gélatines.** — Dans la région comprise entre 400 et 550 m $\mu$ , les diverses courbes d'absorption obtenues, présentent des caractères différents : toutes possèdent, outre un maximum à 400 m $\mu$ , un maximum à 480 m $\mu$  dont l'allure se rapproche suivant les cas des pentoses ou des méthylpentoses.

Par contre, le reste des courbes indique la présence dans toutes les gélatines d'acides uroniques.

**Conclusions.** — La réaction au naphtorésorcinol semble montrer qu'une partie des hydrates de carbone décelés par les réactions de l'anthrone et de l' $\alpha$ -naphtol est constituée par des pentoses ou des méthylpentoses.

Elle prouve, en outre, que les gélatines contiennent de l'acide galacturonique, ou glucuronique, à une dose variant de 1 à 10 parties pour 100 000. Cette quantité n'est qu'un ordre de grandeur, les autres sucres présents dans les gélatines empêchant une détermination précise.

(<sup>47</sup>) P. JARRIGE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, 32, 1031.

### Réaction de l'acide thiobarbiturique.

L'acide 2-thiobarbiturique est connu depuis les travaux de A. W. Dox et O. P. Plaisance <sup>(48)</sup> <sup>(49)</sup> comme un réactif spécifique des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques ou assimilés, tels les dérivés du furfural, les aldéhydes aromatiques, etc...

Cette réaction a été appliquée pour la première fois à la gélatine par A. Steigmann <sup>(19)</sup>. Il a observé une coloration rose, qu'il attribue à la chitose transformée en 5-hydroxyméthylfurfural par le milieu réactionnel, avec les gélatines de peaux de porc, et une coloration brun-jaune avec les autres gélatines.

Cette réaction a été reprise par J. Pouradier et A. M. Venet <sup>(50)</sup> qui ont pu préciser ces observations et montrer, en particulier, que la coloration obtenue avec des gélatines de provenances très diverses présente toujours deux bandes d'absorption, l'une vers 450 m $\mu$ , l'autre vers 530 m $\mu$ . Seules les intensités relatives de ces deux bandes d'absorption varient d'une gélatine à l'autre.

La première constatation que nous avons faite en reprenant à notre tour les essais est que les intensités des maxima étaient difficilement reproductibles. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence de divers facteurs sur la réaction de cet acide avec un aldéhyde de synthèse. Nous avons choisi pour cela le 5-hydroxyméthylfurfural auquel A. Steigmann attribue la coloration des gélatines de peaux de porc.

**Réactifs. Mode opératoire.** — 5-HYDROXYMÉTHYLFURFURAL. — Nous l'avons préparé par la méthode de R. Middendorp <sup>(51)</sup>.

**RÉACTIF THIOBARBITURIQUE.** — On met dans 180 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et 20 cm<sup>3</sup> d'eau, 1 g d'acide 2-thiobarbiturique (British Drug House Ltd) et l'on maintient à l'ébullition jusqu'à dissolution complète. Cette solution se conserve bien.

Pour les besoins de certains essais, il était nécessaire d'avoir le réactif dissous dans l'eau pure. Cette dissolution est difficile, mais possible.

**Influence de la température.** — La réaction est extrêmement lente à froid. La position du maximum d'absorption varie de 430 à 445 m $\mu$  au cours de sa formation.

L'évolution est la même quand on élève la température, le laps de temps diminuant rapidement.

<sup>(48)</sup> A. W. DOX et O. P. PLAISANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2165.

<sup>(49)</sup> A. W. DOX et O. P. PLAISANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2156.

<sup>(50)</sup> J. POURADIER et A. M. VENET, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 19, 347.

<sup>(51)</sup> R. MIDDENDORP, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1919, 38, 1.

Le reste des essais a donc été effectué en développant la coloration à 100°. La coloration reste ensuite stable une dizaine d'heures à froid.

*Influence de la durée de réaction.* — Le colorant formé n'est pas stable à chaud. Il en résulte qu'il y a un antagonisme entre la formation du colorant et sa destruction; il existe donc une durée de chauffage optimum, durée dépendant de la nature du milieu réactionnel.

Diverses concentrations en acide acétique ont été essayées :

*Réaction dans l'eau pure.* — Aldéhyde dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau.

5 cm<sup>3</sup> de réactif dissous dans l'eau.

Ce milieu ne convient pas, la coloration n'y étant pas stable.

*Réaction dans l'acide acétique glacial.* — Aldéhyde dissous dans l'acide acétique glacial (5 cm<sup>3</sup>).

5 cm<sup>3</sup> de réactif normal (dissous dans l'acide acétique).

La coloration est stable pendant plus de 20 minutes à 100°.

*Réaction dans l'acide acétique dilué à 50 p. 100.* — Aldéhyde dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau.

5 cm<sup>3</sup> de réactif normal.

La coloration est stable 4 à 5 minutes à 100°.

*Réaction dans l'acide acétique dilué en présence de gélatine.* — Aldéhyde dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'un sol aqueux de gélatine à 20 p. 100.

5 cm<sup>3</sup> de réactif normal.

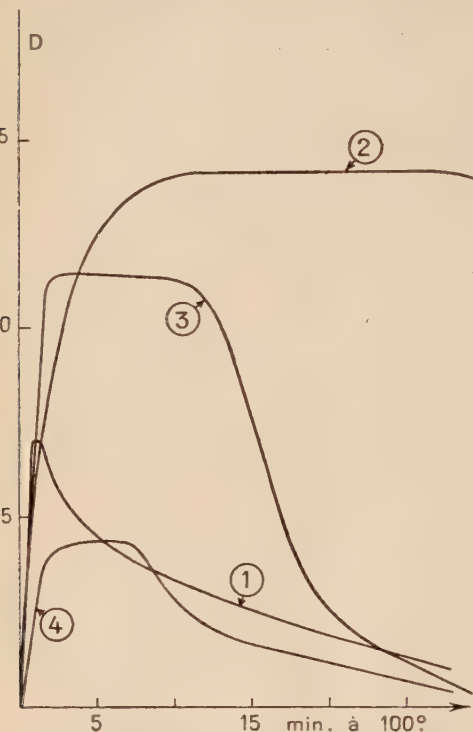


Fig. 1. — Influence du milieu réactionnel sur la stabilité de la coloration développée dans la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique. 1° Eau pure; 2° acide acétique glacial; 3° acide acétique dilué à 50 p. 100; 4° gélatine 10-acide acétique 50-eau 40.

La coloration est atténuée, mais stable (4 à 5 minutes à 100°) (voir fig. 1).

**MODE OPÉRATOIRE ADOPTÉ.** — Pour faciliter la dispersion des gélatines lors des essais sur ces substances, nous avons choisi comme milieu réactionnel l'acide acétique à 50 p. 100. Dans ce milieu, la zone de stabilité à chaud de la coloration est suffisante (de la 3<sup>e</sup> à la 7<sup>e</sup> minute de chauffage) pour obtenir facilement une bonne reproductibilité.

Le mode opératoire retenu est donc le suivant :

La gélatine (ou la substance à étudier) est dispersée (ou dissoute) dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 5 cm<sup>3</sup> de réactif thiobarbiturique (dans l'acide acétique) et on porte 5 minutes au bain-marie bouillant. On refroidit ensuite sous un courant d'eau, et on mesure le spectre d'absorption du colorant formé avant que 10 heures ne se soient écoulées.

*Réaction du 5-hydroxyméthylfurfural.* — Cet aldéhyde donne une bande d'absorption unique située à 446 m $\mu$ . Le colorant formé suit la loi de Beer-Lambert.

La présence de gélatine diminue l'intensité de la réaction : le colorant formé suit toujours la loi de Beer-Lambert, mais il faut pour obtenir la même densité optique une quantité d'aldéhyde 2,5 fois plus forte.

*Réaction des oses.* — Ni les aldohexoses, ni les hexosamines, ne donnent de colorations visibles.

Les cétohexoses, méthylpentoses et pentoses ne donnent de réaction qu'à très forte dose. Cette réaction est alors due à la dégradation partielle du sucre par le milieu réactionnel acide à chaud ; on observe donc, en réalité, les réactions du 5-hydroxyméthylfurfural, du méthylfurfural, ou du furfural<sup>(52)</sup>.

*Réaction des gélatines.* — Les essais ont été effectués sur une quarantaine de gélatines de provenances diverses.

Les deux maxima d'absorption signalés par J. Pouradier et A. M. Venet<sup>(50)</sup>, à 455 et 535 m $\mu$ , ont été observés sur tous les échantillons, avec des intensités relatives diverses.

Citons, par exemple, les limites observées pour les gélatines les plus fréquentes :

Gélatine de. . . . .	Peaux de bovidés	Peaux de porcs	Os de bovidés
Densité optique à 455 m $\mu$ .	de 0,25 à 0,80	de 0,25 à 0,80	de 0,20 à 0,55
Densité optique à 535 m $\mu$ .	de 0,10 à 0,25	de 0,50 à 0,70	de 0,05 à 0,15

### Conclusions.

La réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur les gélatines ne peut provenir des hydrates de carbone qu'elles contiennent.

En effet, les seuls sucres capables de donner un maximum d'absorption semblable à l'un de ceux de la gélatine sont les pentoses. Pour

(52) J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 21, 120.

obtenir les intensités observées avec les gélatines celles-ci devraient contenir de 1,5 à 7 p. 100 de pentose.

Une telle quantité de sucre ne serait pas passée inaperçue.

D'ailleurs aucun sucre ne donne de maximum à 535 m $\mu$ .

On doit donc admettre dans toutes les gélatines la présence de plusieurs aldéhydes, l'un d'eux au moins étant nettement plus abondant dans les gélatines de peaux de porc.

La teneur de ces aldéhydes, par comparaison avec le 5-hydroxyméthylfurfural, serait comprise entre 4 et 20 p. 100 000.

### CHAPITRE III

#### Isolement des hydrates de carbone et aldéhydes des gélatines.

##### A partir d'hydrolysats de gélatine.

Les résultats donnés par les différentes réactions colorées ont montré qu'une partie des hydrates de carbone et des aldéhydes contenus dans les gélatines est liée à l'intérieur de la molécule protéique.

Une hydrolyse de cette molécule protéique doit permettre de les atteindre plus facilement, soit en les libérant complètement, soit en ne les laissant liés qu'à un amino-acide.

Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un agent hydrolysant sans action sur les oses ou les aldéhydes. Cette restriction élimine *a priori* l'usage de la soude ou d'une autre base alcaline. Le choix entre les autres modes d'hydrolyse a été fait en vérifiant leur inaction sur les oses au moyen de la formation de phénylosazones, et sur les aldéhydes de la gélatine au moyen de la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique. Les résultats de ces vérifications indiquent que seules les enzymes protéolytiques agissant en milieu voisin de la neutralité remplissent les conditions imposées.

Les hydrolysats utilisés par la suite ont donc été obtenus, par action à 40° et à pH 8,6 (tampon : bicarbonate de sodium M/10) d'une trypsine pure, dialysée deux fois et cristallisée sans sels entraîneurs (Worthington Biochemical Sales Co., U. S. A.).

Cette trypsine, exempte de toute trace de protéine, ne donne aucune réaction ni avec les micro-réactifs des sucres, ni avec le réactif thio-barbiturique.

La dose de trypsine employée était de 1 p. 100 du poids de gélatine sèche. Les hydrolyses ont été suivies par dosage de l'azote aminé



libre, par la méthode de Soerensen et par la méthode de A. J. Woiwod <sup>(53)</sup> <sup>(54)</sup> modifiée par l'auteur <sup>(55)</sup>.

**Osazones.** — Bien que l'on ait vérifié qu'une hydrolyse par la trypsine n'empêche pas d'obtenir les osazones de sucres préalablement ajoutés à la gélatine, l'obtention de ces dérivés caractéristiques n'a jamais pu être observée à partir d'hydrolysats purs.

**Chromatographie de partage.** — Les sucres ont été recherchés dans les hydrolysats par chromatographie de partage ascendante selon la méthode décrite par S. M. Partridge <sup>(56)</sup>. Le résultat a été négatif.

On doit remarquer que la faible teneur des gélatines en sucres est responsable de cet échec : pour avoir une dose de sucre suffisante pour pouvoir être décelée, il faut mettre en œuvre une quantité d'hydrolysat telle que le chromatogramme est couvert par les spots des acides aminés. L'addition de sucres purs à des hydrolysats de gélatine n'a permis de retrouver les spots des sucres qu'à des concentrations bien supérieures à celles que les réactions colorées ont indiquées dans les gélatines de départ.

Il était donc indispensable d'éliminer la plus grande partie possible des amino-acides des hydrolysats avant de rechercher les sucres. On a fait appel pour cette élimination à deux méthodes : l'ionophorèse sur papier et les échangeurs d'ions.

**Microélectrorhéophorèse sur papier.** — Cette technique, mise au point par M. Machebœuf, P. Rebeyrotte et J. M. Dubert <sup>(57)</sup> <sup>(58)</sup>, repose sur l'action combinée d'un champ électrique constant et d'un courant de solvant variable en chaque point d'une feuille de papier filtre épais (Arches 301).

Il s'ensuit que, pour chaque substance ionisable déposée sur le papier, il existe, si sa mobilité ionophorétique n'est pas trop élevée, un point où les deux actions s'annulent. La substance s'arrête alors de migrer. Le point est caractéristique de la substance déposée. On peut, par conséquent, séparer des substances de mobilités différentes.

Nous avons appliqué cette méthode aux hydrolysats de gélatine. Elle s'est révélée impraticable :

<sup>(53)</sup> A. J. WOIWOD et F. V. LINGOOD, *Nature*, 1948, **161**, 169.

<sup>(54)</sup> A. J. WOIWOD, *Biochem. J.*, 1949, **45**, 412.

<sup>(55)</sup> J. M. LANDUCCI et M. PIMONT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1953, **35**, 1041.

<sup>(56)</sup> S. M. PARTRIDGE, *Nature*, 1946, **158**, 270.

<sup>(57)</sup> M. MACHEBŒUF, E. REBEYROTTE, J. M. DUBERT et M. BRUNERIE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1953, **35**, 334.

<sup>(58)</sup> M. MACHEBŒUF, J. M. DUBERT et P. REBEYROTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1953, **35**, 346.

En effet, il n'est pas possible par cette méthode de séparer les sucres du glycolle, car cet amino-acide n'est ionisé que pour des  $pH$  inférieurs à 2 ou supérieurs à 10,5, c'est-à-dire dans des domaines où l'isomérisation ou la destruction des sucres est probable. Or, le glycolle représente 25 p. 100 en poids de la gélatine. On ne peut donc augmenter plus de quatre fois la concentration des sucres vis-à-vis des amino-acides, ce qui n'est pas suffisant.

**Microélectrophorèse.** — Il s'agit cette fois de l'électrophorèse seule. On évite soigneusement toute possibilité d'évaporation pour éviter toute migration du tampon, excepté le déplacement dû à la seule différence de potentiel.

Normalement, dans l'ionophorèse seule, les substances ionisées se déplacent, les substances non ionisées restant sur la ligne de départ. Ce moyen ne permet donc pas non plus la séparation du glycolle et des sucres.

Cependant, il est possible d'obtenir une séparation en engageant les sucres dans un complexe ionisable.

C'est ce que réalise la méthode de R. Consden et W. M. Stanier<sup>(59)</sup>. On utilise comme électrolyte support un tampon basique au borax, ce qui donne avec les sucres des complexes anioniques. On choisit pour le tampon un  $pH$  où le minimum d'acides aminés est ionisé, par exemple vers 8,6. Son emploi n'a pas résolu le problème car il n'a pas été possible d'observer des spots dus à des sucres à partir d'hydrolysats de gélatines pures. Il est probable que la concentration en sucre dans la petite quantité d'hydrolysat que l'on peut soumettre à cette méthode qui est une méthode de séparation et non une méthode de concentration, ne permet pas de déceler les sucres présents.

**Echange d'ions.** — En faisant passer un mélange d'amino-acides et de sucres sur un couple d'échangeurs, les acides aminés basiques seront retenus par la colonne échangeuse de cations, les diacides aminés par une échangeuse d'anions faiblement basique, et les acides aminés « neutres », amphotères cependant, par une échangeuse d'anions fortement basique. Les sucres aminés seront retenus par la première colonne, les acides uroniques par la deuxième et les sucres ordinaires ne sont pas du tout retenus (voir schéma I).

Cette méthode a été employée, par exemple, par J. Montreuil et R. Scriban<sup>(60)</sup> pour la recherche des glucides de l'orge, du moût et de la bière.

---

<sup>(59)</sup> R. CONSDEN et W. M. STANIER, *Nature*, 1952, **169**, 783.

<sup>(60)</sup> J. MONTREUIL et R. SCRIBAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, **34**, 674.

L'analyse de chaque fraction peut, après élution, être effectuée par chromatographie de partage.

Appliquée aux hydrolysats de gélatine, cette méthode n'a pas permis d'identifier des sucres neutres, les spots des chromatogrammes étant très flous.

Cette imprécision est très probablement due à l'action destructrice des résines échangeuses fortement basiques sur les oses, action qui

SCHEMA DE FRACTIONNEMENT  
PAR ECHANGE D'IONS

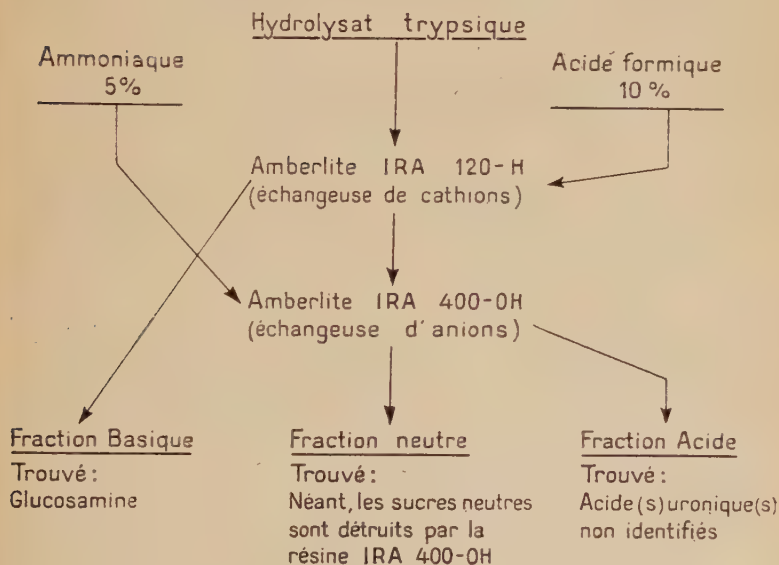


Schéma I.

fait l'objet d'un certain nombre d'observations récentes <sup>(61-64)</sup>. L'emploi de colonne « carbonatée » évite cet inconvénient, mais, par contre, les acides aminés « neutres » ne sont plus retenus, ce qui fait perdre le bénéfice de l'opération.

Par contre, il a été possible de constater la présence sur les chroma-

<sup>(61)</sup> A. C. HULME, *Nature*, 1953, **171**, 610.

<sup>(62)</sup> L. I. WOOLF, *Nature*, 1953, **171**, 841.

<sup>(63)</sup> J. D. PHILLIPS et A. POLLARD, *Nature*, 1953, **171**, 42.

<sup>(64)</sup> L. REBENFELD et E. PASCU, *J. A. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3470.

togrammes des fractions acides d'une tache, très faible correspondant aux acides uroniques. La faiblesse de la tache n'a pas permis de voir si elle était double ou simple (les deux acides uroniques ont des déplacements très voisins), ni de préciser son déplacement avec assez de précision pour identifier un acide uronique à coup sûr.

De même les chromatogrammes de la fraction basique montrent deux taches allongées en plus des taches correspondant aux acides aminés basiques (arginine, histidine, lysine) taches révélées par la ninhydrine aussi bien que par le phtalate d'aniline. L'une de ces taches occupe la même place que la glucosamine. D'après certains essais, l'autre tache faible et allongée serait due au formiate de glucosamine, lentement décomposé par le premier solvant utilisé (phénol-ammoniaque), ce qui explique l'allongement de la tache, tandis que la première tache correspond à la base libre.

### A partir des eaux de chaulage.

Nous avons vu précédemment que lorsque l'on effectue la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur une gélatine, la coloration n'apparaît pas immédiatement, mais qu'un certain temps de chauffage à 100° est nécessaire. Ce chauffage à l'ébullition dans l'acide acétique concentré dégrade la gélatine; il est logique de penser que cette dégradation est nécessaire à la libération des aldéhydes.

Dans ce cas, on peut s'attendre à retrouver une certaine quantité de ces aldéhydes dans les eaux de chaulage ayant servi à la préparation de gélatine: en effet, ces eaux contiennent des fractions courtes de molécule protéique, allant jusqu'aux bas-peptides, peut-être même jusqu'aux acides aminés libres.

Par contre, il est peu probable de trouver dans ce milieu des hydrates de carbone, qui sont sûrement dégradés par un séjour de plusieurs semaines dans un liquide à pH 12.

En conséquence, nous ne nous sommes attachés dans le cas des eaux de chaulage qu'à la recherche des aldéhydes donnant la même réaction à l'acide 2-thiobarbiturique que les gélatines.

**Analyse chromatographique des eaux de chaulage.** — L'eau de chaulage, après filtration pour éliminer la chaux en suspension, est concentrée par évaporation sous vide à 50°. La réduction par évaporation est d'environ 40 fois avant qu'il se forme un précipité.

La réaction de l'acide thiobarbiturique sur l'eau de chaulage filtrée mais non concentrée présente trois maxima d'absorption, respectivement à 380, 455 et 535 m $\mu$ . Après concentration, on retrouve ces trois maxima, plus intenses et accompagnés d'un quatrième maximum à 495 m $\mu$ .

Le dosage global des acides aminés par la méthode de A. J. Woïwod modifiée <sup>(53)</sup> <sup>(55)</sup> nous donne pour la solution concentrée une teneur de 1,55 g par litre.

L'estimation approximative de la teneur en aldéhydes de cette solution, d'après la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique est, exprimée en 5-hydroxyméthylfurfural, d'environ 60 mg/litre.

La concentration des aldéhydes par rapport aux acides aminés est donc d'environ 4 p. 100, ce qui est nettement plus favorable pour une analyse chromatographique que dans le cas des hydrolysats de gélatine (de 40 à 200 p. p. m.).

De fait, nous avons pu mettre en évidence des spots d'aldéhydes actifs sur le réactif 2-thiobarbiturique par simple chromatographie de partage sur papier ascendante unidimensionnelle.

Nous avons employé deux systèmes de solvant, le système N-butanol, acide acétique, eau (40-10-50) de S. M. Partridge <sup>(65)</sup> et un système N-butanol, éthanol, eau (80-10-10). Les spots étaient révélés par pulvérisation de réactif thiobarbiturique sur le chromatogramme et passage de 20 minutes à l'étuve à 110°.

Les deux systèmes de solvants nous ont donnés trois spots :

N-butanol-acide acétique-eau . . . . .	$R_F = 0,23$	0,45	0,92
N-butanol-éthanol-eau . . . . .	$R_F = 0,17$	0,30	0,45

**Préparation de dérivés caractéristiques des aldéhydes.** — Pour augmenter la concentration relative en aldéhydes nous avons commencé par évaporer cette solution à sec, le résidu étant extrait par agitation à froid avec de l'éther.

La solution étherée était ensuite évaporée à sec, et le résidu repris par le minimum d'eau. Cette dernière solution manifeste une réaction très intense à l'acide 2-thiobarbiturique, la teneur en acides aminés étant atténuée. Ces acides aminés donnent à la ninhydrine <sup>(66)</sup> la coloration jaune caractéristique de la proline et de l'hydroxyproline, avec une faible composante violette qui correspond aux autres amino-acides.

Si on essaie de préparer à partir de ces solutions des phényl, ou 2-4-dinitro-phénylosazones, on n'observe jamais de précipité, mais il se forme toujours une coloration brunâtre se rassemblant parfois sur le verre du flacon en traînées visqueuses.

Ces colorations ont été extraites par le benzène (phényl-osazones) ou le chloroforme (2-4-dinitro-phénylosazones) et soumises à la chromatographie de partage ascendante unidimensionnelle, avec comme

(<sup>65</sup>) S. N. PARTRIDGE, *Biochem. J.*, 1947, 42, 238.

(<sup>66</sup>) J. AWAPARA, *Science*, 1949, 109, 385.



solvant le système N-butanol-acide acétique-eau déjà cité, et un système N-butanol-éthanol-carbonate de sodium M (80-10-10).

Sur chaque chromatogramme on observe une tache unique :

Phénylosazones . . .	solvant 1 :	$R_F = 0,92$	solvant 2 :	$R_F = 0,90$
2,4-Dinitro-phényl . .	»	$R_F = 0,85$	»	$R_F = 0,75$

***Isolement des aldéhydes des eaux de chaulage par échange d'ions.*** —

Nous avons essayé d'arrêter les acides aminés préférentiellement par des résines échangeuses d'ions de façon à obtenir une solution des aldéhydes purs. Ceci sans résultat car les résines dénaturent les aldéhydes dont on ne retrouve au mieux qu'une partie.

***Conclusions.*** — Les analyses rapides au moyen de la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique et de la réaction de A. J. Woïwod montrent que les eaux de chaulage contiennent les mêmes aldéhydes que la gélatine, mais à une concentration par rapport aux acides aminés de 200 à 1 000 fois plus grande. Une concentration anormale en proline et hydroxyproline accompagne ces aldéhydes.

L'analyse chromatographique directe des eaux de chaulage a donné trois spots présentant la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique. Les aldéhydes correspondant à ces spots seront identifiés plus loin.

Les eaux de chaulage donnent avec l'acide 2-thiobarbiturique une coloration présentant un maximum à 385 m $\mu$  qui n'avait pas été observé dans la réaction de la gélatine. La solution de chaulage concentrée montre de même un maximum supplémentaire à 495 m $\mu$ .

### A partir des graisses de gélatine.

Le dégraissage effectué sur les matières premières avant la préparation de la gélatine n'est jamais parfait. La gélatine contient donc une certaine quantité de graisses, que l'on peut doser par diverses méthodes, en particulier par celle de M. Abribat<sup>(67)</sup>.

En fait, les échantillons de graisse de gélatine que nous avons pu nous procurer présentent bien la réaction caractéristique de la gélatine à l'acide 2-thiobarbiturique.

Nous avons donc cherché à extraire ces aldéhydes de la graisse de gélatine.

***Extraction des graisses.*** — Dans un ballon de 1 000 cm<sup>3</sup>, on dissout 20 g de graisse de gélatine dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène pur. On ajoute

(67) M. ABRIBAT, *Sc. et Ind. Phot.*, 1943 [2], 14, 1.

200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, et on soumet à une agitation énergique pendant 48 heures. On obtient une émulsion que l'on casse par addition de 200 cm<sup>3</sup> d'éther. Après décantation, la phase aqueuse est débarrassée des traces de phase organique qu'elle peut contenir par entraînement à la vapeur.

La solution aqueuse purifiée est concentrée par évaporation sous vide à basse température.

*Analyse de l'extrait aqueux concentré.* — Les réactions d'analyses rapides déjà employées pour les eaux de chaulage donnent, pour 20 g de graisses :

Aldéhydes . . . . .	2,25 mg
Proline et hydroxyproline . .	90 »
Autres acides aminés. . . .	54 »

Nous avons effectué sur de tels extraits les mêmes opérations de chromatographie et de formation d'osazones que sur les eaux de chaulage concentrées, avec les mêmes résultats. Nous n'avons pas essayé de séparation par les résines échangeuses d'ions, étant donné les mauvais résultats obtenus précédemment par cette méthode.

## CHAPITRE IV

### Identification des aldéhydes des gélatines.

#### Séparation chromatographique des colorants formés par action de l'acide 2-thiobarbiturique sur les gélatines.

*Extraction des colorants du milieu réactionnel.* — Parmi les nombreux solvants non miscibles à l'eau qui ont été essayés, seul l'alcool isoamylique entraîne les colorants formés. Ce résultat avait été déjà indiqué par F. Bernheim et ses collaborateurs<sup>(68)</sup> dans une étude sur la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur les tissus animaux.

*Le mode opératoire adopté est le suivant :* Dans un ballon de 1 000 cm<sup>3</sup>, on met 50 g de gélatine gonflée dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 250 cm<sup>3</sup> de réactif thiobarbiturique. On chauffe au bain-marie bouillant 10 minutes, puis on évapore à sec sous vide à température modérée (50°). L'extrait sec est repris par 200 cm<sup>3</sup> d'eau, et on agite

(68) F. BERNHEIM, M. L. C. BERNHEIM et M. WILBUR, *J. Biol. Chem.*, 1948, 174, 257.

vigoureusement à chaud, mécaniquement, avec 250 cm<sup>3</sup> d'alcool isoamylique. Après 2 heures d'agitation, on laisse refroidir. Le plus souvent, le gel se rassemble spontanément pendant ce refroidissement, ce qui permet une facile décantation de l'alcool isoamylique. Dans le cas contraire, la gélatine est précipitée par addition de 300 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique.

L'alcool isoamylique ainsi obtenu contient une partie des colorants formés lors de la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur la gélatine. Son spectre d'absorption présente trois maxima, situés vers 390, 455 et 535 m $\mu$ . Il contient également une partie de l'excès d'acide 2-thiobarbiturique.

**Séparation chromatographique des colorants.** — Cette séparation a été effectuée sur colonne de cellulose. De la cellulose en poudre, bien lavée, est agitée au contact d'acide acétique à 10 p. 100. On en garnit ensuite une colonne de 5  $\times$  50 cm, munie à sa partie supérieure d'un réservoir à solvant et à sa partie inférieure d'un collecteur automatique de fractionnement. Ce collecteur, muni du système détecteur de gouttes de l'auteur <sup>(69)</sup> a été construit au laboratoire.

On introduit par le réservoir supérieur 200 cm<sup>3</sup> de la solution isoamylique du colorant sur la colonne. Une fois que ce liquide est absorbé, on garnit le réservoir à solvant avec de l'alcool isoamylique saturé d'eau contenant 2 p. 100 d'acide acétique. Après quelques fractions contenant l'excès d'acide acétique dilué ayant imprégné la cellulose de la colonne, il passe de l'alcool isoamylique coloré en jaune paille, coloration présentant un maximum unique situé entre 385 et 390 m $\mu$ . Ensuite vient, nettement séparée, une coloration jaune franc, dont le maximum d'absorption est située à 455 m $\mu$ , puis une coloration orange dont le maximum d'absorption est à 495 m $\mu$ . Ces deux colorations se chevauchent légèrement; on dispose cependant à chaque analyse d'un très grand nombre de tubes contenant chaque coloration à l'état pur.

Le haut de la colonne reste après l'extraction de ces colorants teinté en rouge foncé. Cette coloration ne migre que très lentement par passage d'alcool isoamylique. Il est avantageux à ce moment de changer de solvant, et d'éluer par l'ammoniaque en solution à 10 p. 100, ce qui assure une migration rapide. Toutefois, l'expérience nous ayant appris que la coloration thiobarbiturique n'est pas stable en milieu basique, nous plaçons à l'avance dans chacun des tubes du collecteur 3 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur pour assurer la neutralisation du solvant d'extraction.

---

(69) J. M. LANDUCCI, *Chimie Anal.*, 1953, 35, 11.

On constate alors que le colorant rouge fixé en haut de la colonne est formé de deux colorants dont les maxima d'absorption sont situés respectivement à 535 et à 555  $m\mu$  (fig. 2).

#### Obtention des colorants

**purs.** — La concentration des solutions isoamyliques des colorants purs ainsi obtenues par distillation simple ou par distillation sous vide altère le colorant.

Le minimum d'altération a été obtenu par l'emploi de la distillation sous vide dans un cyclo-évaporateur de G. Du-cellier<sup>(70)</sup>.

Les solutions contenant le colorant 390  $m\mu$  provenant de 10 fractionnements (4 litres en tout) ont permis, après une forte concentration (4 litres amenés à 50  $cm^3$ ) d'obtenir par refroidissement un précipité brun pulvérulent. Ce précipité a été filtré et

lavé sur filtre par trois fois 10  $cm^3$  d'éther. Le premier éther de lavage était coloré ; le spectre de la coloration était analogue à celui d'une solution d'acide 2-thiobarbiturique.

En redissolvant cette poudre dans de l'acide acétique à 50 p. 100, on obtient une coloration dont le spectre d'absorption comporte en plus du maximum initial à 390  $m\mu$  les maxima à 455 et 535  $m\mu$  très apparents et la faiblesse du minimum entre ces deux derniers maxima laisse penser qu'un peu de colorant 495 est également présent (fig. 3).

**Conclusions.** — 1° La chromatographie permettant d'isoler des colorants présentant un maximum d'absorption unique montre que

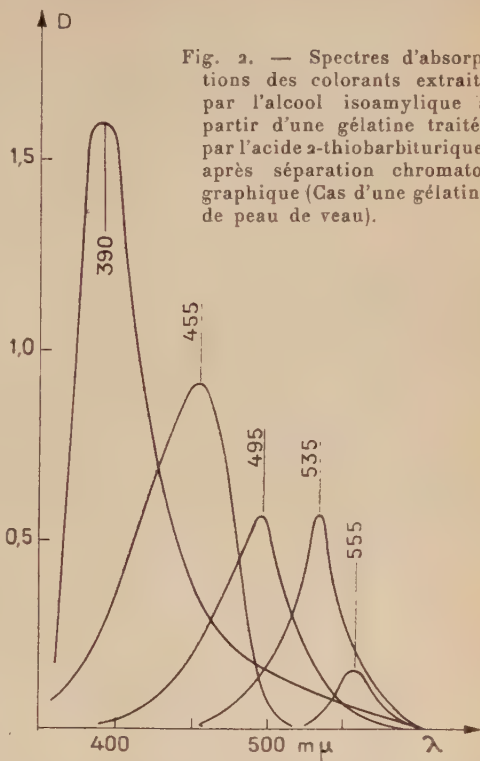
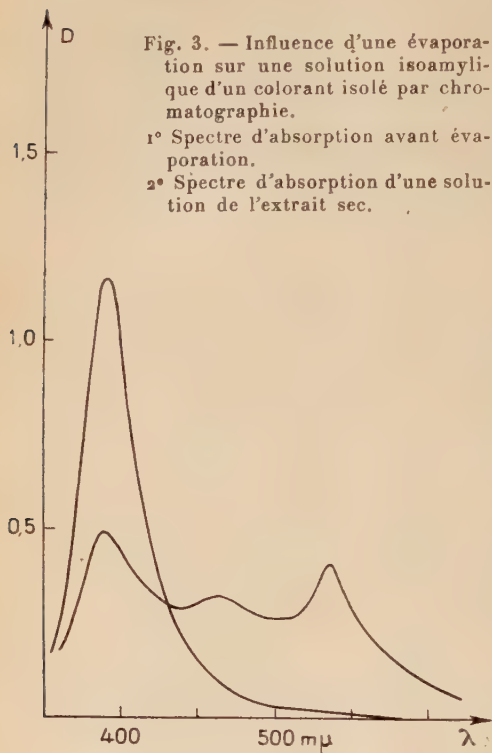


Fig. 2. — Spectres d'absorptions des colorants extraits par l'alcool isoamylique à partir d'une gélatine traitée par l'acide 2-thiobarbiturique, après séparation chromatographique (Cas d'une gélatine de peau de veau).

<sup>(70)</sup> G. DUCELLIER, *Chimie Anal.*, 1954, 36, 18.

chaque maximum observé correspond bien à un colorant particulier.

2° Il y a au moins cinq colorants possibles, les maxima d'absorption étant 390, 455, 495, 535 et 555 m $\mu$ .



3° Ces cinq colorants ne correspondent pas obligatoirement à cinq aldéhydes différents; en effet, nous avons vu que lors de la concentration d'une solution de colorant 390, on obtenait aussi les colorants 455 et 535, peut-être le 495. Cette concentration se faisant en présence d'acide 2-thiobarbiturique libre, il est logique de penser que le colorant 390 est constitué, au moins en partie, par une étape intermédiaire dans la formation des autres colorants obtenus par concentration, les autres colorants devant probablement faire intervenir à nouveau l'acide 2-thiobarbiturique.

4° Du fait de cette transformation, il n'est pas possible dans l'état actuel de la technique d'obtenir un des colorants à l'état sec et pur en vue de la détermination de ses caractéristiques physiques.

### Synthèse des colorants obtenus avec la gélatine et l'acide 2-thiobarbiturique.

**Chaulage des oses.** — Le chaulage est l'une des étapes du mode de préparation des gélatines le plus employé; nous avons, par conséquent, étudié l'action du chaulage sur les oses susceptibles d'être présents dans le collagène.

D'ailleurs, J. Pouradier et A. M. Venet<sup>(50)</sup> avaient déjà pu reproduire certaines bandes d'absorption des colorants obtenus par action



de l'acide 2-thiobarbiturique sur les gélatines en remplaçant ces dernières par des sucres traités en milieu basique.

Un travail déjà publié par ailleurs <sup>(71)</sup> nous a montré que les deux bandes d'absorption que l'on observe quand on fait réagir l'acide thiobarbiturique sur les gélatines sont donc très probablement dues à la présence dans le milieu réactionnel de produits de dégradation de sucres en milieu basique. Le fait que les gélatines préparées par traitement acide (gélatines de peaux de porc, par exemple) présentent les mêmes maxima d'absorption semblerait indiquer qu'il existe une autre source d'aldéhydes dans les gélatines.

**Les aldéhydes de dégradation des sucres.** — La dégradation des oses en milieu basique se fait par l'intermédiaire d'un certain nombre d'aldéhydes (voir tableau I, p. 1088). Faisant suite à l'étude précédente, un premier travail sur les réactions de ces aldéhydes avec l'acide thiobarbiturique avait confirmé ces conclusions <sup>(72)</sup>. La découverte, grâce à la séparation des colorants par chromatographie (ce chapitre § A) de nouvelles bandes d'absorption dans les spectres obtenus avec les gélatines, nous permet de préciser ces premières observations.

Le tableau II (p. 1089) résume les résultats obtenus : les différents maxima sont indiqués avec leurs intensités relatives (grossièrement exprimées en pour cent de l'absorption globale) ; les conditions expérimentales sont indiquées sommairement.

Nous avons employé dans le tableau les abréviations :

A : Milieu acide acétique 50 p. 100.

N : Temps de chauffage à 100° de 5 minutes.

E : Milieu eau.

## Discussion.

Connaissant la réaction de base de l'acide 2-thiobarbiturique sur la fonction aldéhyde, on peut prévoir pour chaque aldéhyde une ou plusieurs possibilités de réaction conduisant à différents colorants. Ces colorants se répartissent en cinq classes, comme le montre le tableau III (pp. 1090-1091).

La comparaison de ces trois tableaux permet d'attribuer un type de colorant à chaque bande d'absorption :

<sup>(71)</sup> J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 21, 120.

<sup>(72)</sup> J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 21, 124.

TABLEAU I

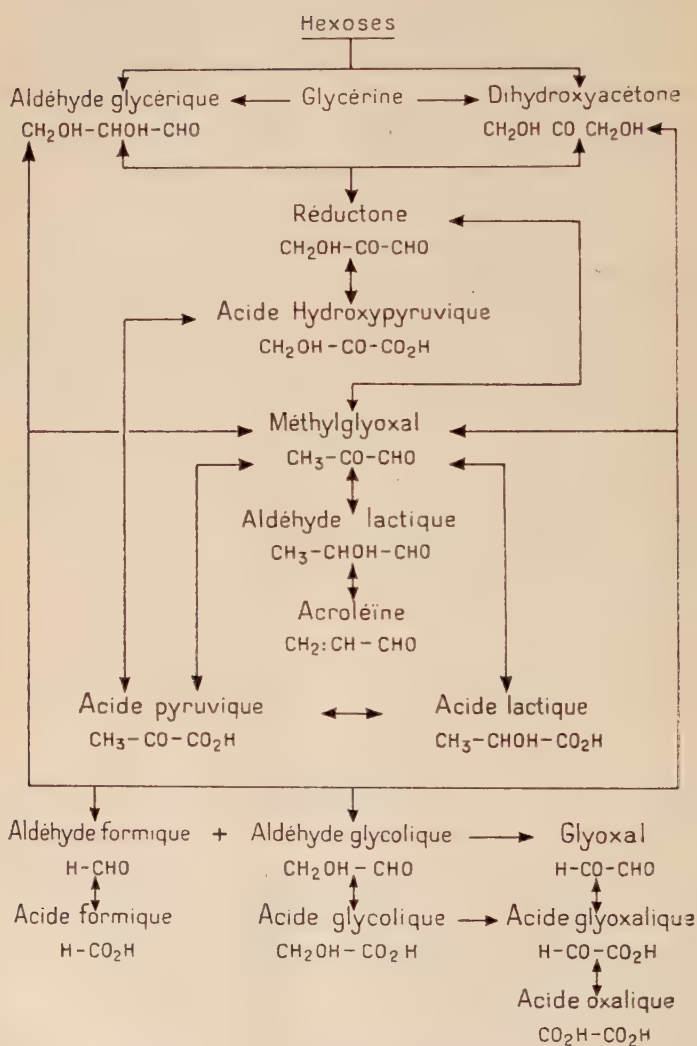


TABLEAU II

TABLEAU RÉSUMÉ DE LA RÉACTION DE L'ACIDE 2-THIOBARBITURIQUE  
SUR LES ALDÉHYDES DE DÉGRADATION DES GLUCIDES

Nature de l'aldéhyde	Nature du milieu réactionnel	Temps de chauffage à 100°	Temps de contact avant mesure	Température pendant la mesure	Bande I Intensité relative du maximum 380-390 mμ	Bande II Intensité relative du maximum 455 mμ	Bande III Intensité relative du maximum 495 mμ	Bande IV Intensité relative du maximum 535 mμ	Bande V Intensité relative du maximum 555 mμ	Bande VI Intensité relative du maximum 585 mμ
Glycérine . . . . .	A	N	o	15	65	16,5		18,5		
Aldéhyde glycérique.	A	N	o	15	32,5	35		15,5		
» »	E	N	o	15	21	45,5		14,5	17	
Dihydroxyacétone. .	A	N	o	15	39,5	44,5		16	19	
» »	E	N	o	15	57,5	42,5				
Réductone . . . . .	A	N	o	15	49,5	44		6,5		
» »	E	N	o	15	48	52				
Réductone en excès.	A	45 min	o	60	36		64			
» »	A	45 »	o	45	34	8	58			
» »	A	45 »	o	25	40	30	30			
» »	A	N	1 h	15	55	22,5	20,5			
» »	A	N	9 h	15	47		26	9		18
» »	A	N	4 j	15	36		13,5	3,5		47
» »	A	N	9 j	15	26		3,5	3,5		67
Réductone en défaut.	A	N	1 h	15	21,5	78,5				
» »	A	N	8 h	15	27,5	26,5		15		31
» »	A	N	4 j	15	20,5	28				51,5
» »	A	N	6 j	15	13	22,5				64,5
Méthylglyoxal. . .	A	N	o	15	16,5		83,5			
Acroléine . . . . .	A	N	o	15	62,5	32		5,5		
» »	E	N	o	15	30	70				
Acide pyruvique . .	A	N	o	15	67,5	5	2,5	5	20	
Formol . . . . .	A	N	o	15	100					
Formol sodé . . . .	A	N	o	15	41,5	53		5,5		
Formol chaulé. . .	A	N	o	15	31,5	68,5				
Aldéhyde glycolique.	A	N	o	15	38,5	61,5				
Glyoxal . . . . .	A	N	o	15	67		26	7		

TABLEAU III

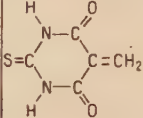
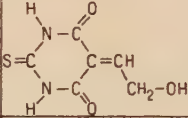
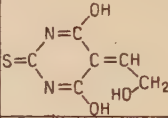
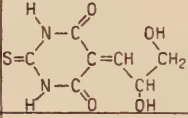
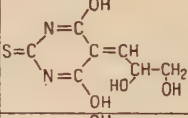
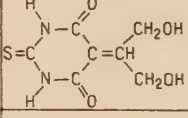
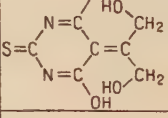
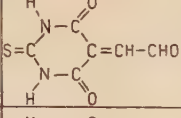
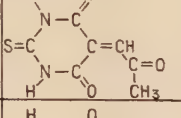
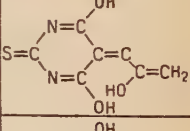
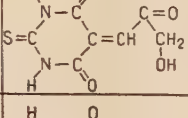
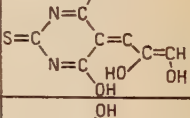
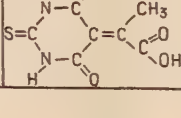
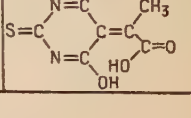
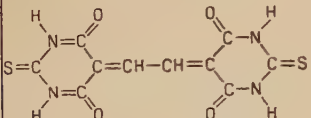
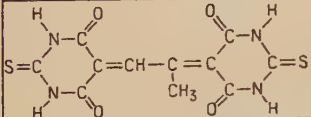
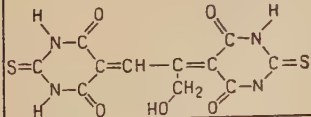
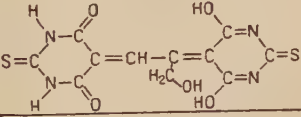
Type de Colorant Aldéhyde	Type A - Bande I	Type B - Bande II	Type C - Bandes III & V
Formol		Incompatible	Incompatible
Aldéhyde Glycolique			Incompatible
Aldéhyde Glycérique			Incompatible
Dihydroxyacétone			Incompatible
Glyoxal		Incompatible	Incompatible
Méthylglyoxal		Donne type C	
Réductone (Triose)		Donne type C	
Acide Pyruvique		Donne type C	

TABLEAU III (Suite).

Type D _ Bande IV	Type E _ Bande VI
Incompatible	Incompatible
Incompatible	Incompatible
Incompatible	Incompatible
Incompatible	Incompatible
	Incompatible
	Incompatible
	
Incompatible	Incompatible



**La bande I correspond aux colorants du type A.** — Ce type de colorant est le seul compatible avec tous les aldéhydes. En particulier, c'est le seul type compatible avec le formol.

Or, les colorations obtenues avec les aldéhydes essayés présentent toutes cette bande d'absorption. En particulier c'est la seule bande du formol.

**La bande II est due aux colorants du type B.** — Dans ce type de colorants, une liaison hydrogène verrouille la molécule dans une

structure où le noyau thiobarbiturique présente un système de doubles liaisons conjuguées (fig. 4). La chaîne résonnante du colorant étant plus grande, la longueur d'onde d'absorption (région 455-465 m $\mu$ ) est plus grande que pour le type A.

Tous les aldéhydes compatibles avec cette structure donnent cette bande d'absorption. Par contre, les aldéhydes incompatibles ne la donnent pas, à l'exception de la réductone qui, peu stable, est en équilibre avec des aldéhydes compatibles.

Le formol pur, en milieu acide, ne donne pas cette bande. Par contre, après traitement en milieu basique (donc en équilibre avec l'aldéhyde glycolique, puis avec le mélange aldéhyde glycolique + réductone), cette bande apparaît.

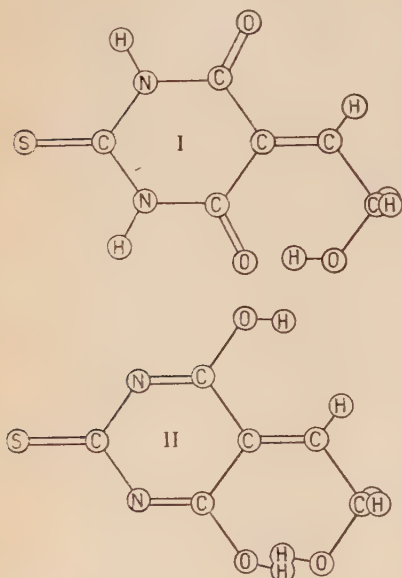


Fig. 4. — Schéma des deux structures possibles pour le colorant formé par action de l'acide  $\alpha$ -thiobarbiturique sur l'aldéhyde glycolique. Structure I : colorant du type A. Structure II : colorant du type B avec liaison hydrogène.

**Les colorants du type C donnent la bande III.** — On peut voir sur le tableau III que ce type de colorant dérive directement du type B par allongement de la chaîne résonnante qui compte une double liaison conjuguée de plus. Cette structure est caractéristique des aldocétones- $\alpha$ , qui donnent des colorations présentant une bande III intense.

**Les colorants du type D absorbent dans la bande IV.** — Cette bande n'apparaît que pour les dicétones- $\alpha$ , les aldocétones- $\alpha$ , ou pour les aldéhydes susceptibles d'en donner par oxydation.



**Identification chromatographique des aldéhydes.** — On a pu précédemment mesurer les déplacements chromatographiques des aldéhydes isolés des eaux de chaulage et des graisses de gélatine, ainsi que les aldéhydes de dégradation des oses obtenus par synthèse.

Les «  $R_F$  » suivants ont été observés (voir tableau IV) :

Le solvant 1 était le mélange butanol-acide acétique-eau (40-10-50).

Le solvant 2 était soit le mélange butanol-éthanol-eau (80-10-10) (aldéhydes) soit le mélange butanol-éthanol-carbonate de sodium M/10 (80-10-10) (osazones).

Il ne paraît pas que l'on puisse tirer beaucoup de renseignements des phényl et dinitrophényl-osazones dont les  $R_f$  sont souvent très voisins.

TABLEAU IV

Substance	Solvant 1	Solvant 2
Méthylglyoxal . . . . .	0,22	0,15
Dihydroxyacétone . . . . .	0,44	0,92
Acide pyruvique . . . . .	0,86	0,45
Acide lactique . . . . .	0,65	0,31
Extrait de chaulage et de graisses . .	0,65	0,70
	0,23	0,17
	0,45	0,30
	0,92	0,45
Extrait de chaulage, phénylosazone .	0,92	0,90
2,4-dinitro-phénylosazone . . . . .	0,85	0,75
Formol-osazone . . . . .	0,89	0,77
Formol, 2,4-dinitro-phénylosazone . .		0,80
Aldéhyde glycérique, phénylosazone .	0,79	0,88
	0,90	
Aldéhyde glycérique, 2,4-dinitro-phényl- osazone	0,81	0,65
Dihydroxyacétone, 2,4-dinitro-phényl- osazone		0,77
Réductone, phénylosazone . . . . .	0,93	0,90
		0,78
Réductone, 2,4-dinitro-phénylosazone .		0,76

Les déplacements des aldéhydes semblent indiquer la présence dans les extraits étudiés d'acide pyruvique, de méthyl-glyoxal et de dihydroxyacétone, ce qui correspond à la chaîne d'oxydation aboutissant à l'acide pyruvique. Il n'y manque que la réductone, ce qui n'est pas étonnant, vu l'instabilité de ce produit, surtout en milieu basique.

**Conclusions.** — L'ensemble des déterminations effectuées sur la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur les gélatines montre que cette réaction fait intervenir les aldéhydes de dégradation oxydante

des sucres. L'étude du spectre d'absorption de la réaction de la gélatine, d'une part, et les expériences de chromatographie directement sur les aldéhydes, d'autre part, indiquent que la série des aldéhydes de dégradation menant des sucres à l'acide pyruvique inclus est présente dans les gélatines. Le fait que l'on obtienne les mêmes colorants avec des gélatines obtenues par chaulage et avec des gélatines obtenues par traitement acide montre qu'une partie au moins de ces aldéhydes était présente avant le traitement.

## CHAPITRE V

### Les aldéhydes, constituants normaux des molécules de gélatines.

#### Libération des aldéhydes, par dégradation de la gélatine.

On a placé dans un filtre cartouche 40 g de gélatine, que l'on a épuisé par de l'acide acétique glacial tiède (50°) jusqu'à complète dissolution. Le débit d'acide était de 1 litre/heure. Tous les 200 cm<sup>3</sup>, on prélevait le liquide écoulé, afin d'effectuer la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur des parties aliquotes dans les conditions standard, ainsi qu'un dosage d'azote total par Kjeldahl pour connaître les proportions relatives de gélatine et d'aldéhydes dissoutes.

On constate que, tandis que le poids de gélatine dissous par unité de temps est constant, la quantité d'aldéhyde entraînée est nettement plus grande au début de l'extraction qu'après 4 ou 5 heures. La quantité devient alors constante par unité de temps, comme la quantité de gélatine dissoute.

Ceci suggère qu'une partie des aldéhydes est labile et entraînée par lavage, tandis que le reste est lié à la molécule, sa vitesse d'apparition dans le filtrat étant liée à la vitesse de dissolution de la gélatine.

#### Les aldéhydes labiles en bout de chaîne.

On a fait réagir l'acide 2-thiobarbiturique sur des fractions de gélatines de divers poids moléculaires. Ces fractions, dont le poids moléculaire était compris entre 40 000 et 90 000, ont été obtenues par la méthode de J. Pouradier <sup>(73)</sup>. La réaction avait lieu dans des condi-

(73) J. POURADIER et A. M. VENET, *J. Chim. Phys.*, 1950, 47, 11.

tions identiques pour toutes les fractions isolées à partir d'une même gélatine.

La somme  $\Sigma D$  des densités mesurées aux deux maxima d'absorption observés dans les conditions choisies vérifient approximativement la loi empirique :

$$\Sigma D = K/M \text{ ou } M = \text{Masse moléculaire de la fraction de gélatine.}$$

Ceci indiquerait que les aldéhydes sont répartis pour une part dans la molécule de collagène, et que pendant la préparation de la gélatine, une partie des coupures par dégradation se font à leur voisinage, de façon à augmenter le nombre de molécules de gélatine possédant un aldéhyde en bout de chaîne. En effet, les conditions expérimentales choisies pour effectuer la réaction (chauffage de 5 minutes à 100°, milieu acide acétique-eau 50-50) n'étaient pas assez sévères pour provoquer une hydrolyse de la gélatine ; l'acide thiobarbiturique ne pouvait donc agir que sur les aldéhydes en bout de chaîne.

### Energie de liaison des aldéhydes.

L'étude cinétique de la réaction de l'acide thiobarbiturique sur les gélatines a été effectuée (J. M. Landucci) <sup>(74)</sup>. Ce travail a conduit, entre autres résultats, à la connaissance de la chaleur d'activation mise en jeu dans la formation des colorants. Les chaleurs ont les valeurs suivantes, en calories par molécule :

N°	$\lambda_{\text{max}}$	Temp. moyenne 60° (interv. 50°-70°)	Temp. moyenne 70° (interv. 50°-100°)	Temp. moyenne 85° (interv. 70°-100°)
1	390 m $\mu$	56 600 cal/mole	25 350 cal/mole	1 300 cal/mole
2	430 »	11 150 »	9 000 »	7 400 »
3	455 »	11 050 »	11 050 »	11 050 »
4	495 »	18 700 »	13 400 »	9 250 »
5	545 »	10 800 »	10 800 »	10 800 »

On remarquera que seules les chaleurs d'activation correspondant aux colorants 3 et 5 sont indépendantes de la température. Leurs valeurs sont d'ailleurs voisines, à savoir 11 000 cal/molécule en moyenne.

Cette chaleur d'activation est nettement inférieure à celle qui corres-

(74) J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 22, 857.



pond à l'hydrolyse de la chaîne protéique de la gélatine ou à la coupure de dipeptides isolés :

Référence	Auteurs	Substance	Chaleur d'activation
75	S. E. Sheppard	Gélatine	24 000 cal/mole
76	J. Pouradier	»	18 à 22 000 »
77	S. J. Leach	Glycyl-L-asparagine	24 000 »
»	»	L-Leucyl-L-asparagine	22 200 »

Bien que l'énergie de liaison varie d'une dipeptide à l'autre (E. Fischer <sup>(75)</sup>), l'écart est considérable.

Donc, la chaleur d'activation mise en jeu dans la réaction thiobarbiturique ne peut correspondre à la rupture d'une liaison peptidique. Cela aurait été le cas si les aldéhydes avaient été masqués vis-à-vis du réactif par un empêchement stérique dû à l'enroulement de la chaîne sur elle-même.

Par conséquent, l'énergie mesurée doit correspondre à la liaison aldéhyde-chaîne peptidique.

### Conclusions.

Ces essais semblent indiquer que les aldéhydes de dégradation des sucres cités plus haut sont des constituants des molécules de collagène et de gélatine au même titre que les acides aminés, quoique à des concentrations beaucoup plus faibles.

Ceci explique d'ailleurs leur présence constante dans toutes les gélatines, quels que soient leurs origines ou les traitements de purification qu'elles aient subis.

Ces expériences ne permettent pas de préciser la place qu'occuperaient ces aldéhydes dans la molécule. On doit cependant tenir compte du fait que, dans les extraits d'eaux de chaulage ou de graisses, les aldéhydes sont toujours accompagnés de quantités anormales de proline et d'hydroxyproline.

<sup>(75)</sup> S. E. SHEPPARD et R. C. HOUCK, *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 2319.

<sup>(76)</sup> J. POURADIER et A. M. VENET, *J. Chim. Phys.*, 1952, 49, 238.

<sup>(77)</sup> S. J. LEACH et H. LINDLEY, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, 49, 915 et 920.

<sup>(78)</sup> E. FISCHER, *Untersuchungen über Aminosäuren Polypeptide und Proteine*, Berlin, 1906.

## Conclusions de la première partie.

La présence d'hydrates de carbone dans les gélatines a été confirmée. La quantité présente dans diverses gélatines (os, peau, veau, porc, lapin, etc.) varie entre 1 et 8 parties pour mille, en poids, comprenant de 1 à 10 p. 100 000 (en poids de gélatine) d'acides uroniques, des traces de glucosamine et une portion assez notable de méthylpentoses.

Il a été également confirmé que la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur les gélatines est due à la présence dans ces dernières d'aldéhydes. On a pu identifier parmi ceux-ci la dihydroxyacétone, le méthylglyoxal et l'acide pyruvique. La présence de formol (trop volatil pour rester sur les chromatogrammes au séchage) et de réductone de R. Wurmser (instable dans les conditions opératoires) quoique probable, n'a pu être démontrée.

Une petite partie de ces aldéhydes est labile. Le reste est fortement lié à la molécule protéique et ne peut être mis en évidence sans la dégrader profondément. La chaleur d'activation mise en jeu dans la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique est très différente de celle qui intervient pour couper la chaîne protéique entre deux amino-acides. Ces deux faits suggèrent que les aldéhydes fixés font partie intégrante de la chaîne protéique.

## DEUXIÈME PARTIE

### LE POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION DES GÉLATINES

#### INTRODUCTION

Le potentiel d'oxydoréduction des gélatines est un sujet fort peu étudié, cette mesure n'ayant pas présenté d'intérêt jusqu'à ces dernières années. On n'attachait auparavant d'importance qu'à l'influence voilante d'un fort pouvoir réducteur, si bien que la seule mesure effectuée sur une gélatine à usage photographique était celle du « Pouvoir Vogel »<sup>(79)</sup>. Cette détermination, dépendant non seulement de la quantité de réducteurs présents, mais encore de la quantité

---

(79) H. W. VOGEL, *Handb. der Photogr.*, 1. teil, 3. auf., 310.

d'agents sulfurants, ne peut servir qu'à classer grossièrement des gélatines l'une par rapport à l'autre.

La méthode de S. Kikuchi et T. Fujii <sup>(80)</sup>, dosage potentiométrique des substances réductrices vis-à-vis de l'iode, est plus précise, mais ne fournit aussi qu'une indication globale.

Enfin, récemment, A. Bycichin et ses collaborateurs <sup>(81)</sup> ont utilisé le déplacement du potentiel d'un mélange oxydoréducteur auxiliaire à l'équilibre pour déceler des traces de réducteurs.

En fait, il ne s'agit là que de dosages, et non de la mesure du potentiel d'oxydoréduction proprement dit.

## CHAPITRE PREMIER

### Dispositif expérimental.

La mesure d'un potentiel dans une solution ou dans un gel de gélatine pose un certain nombre de problèmes.

1° Comme dans toute mesure de potentiel d'oxydoréduction portant sur des traces, il faut éliminer totalement l'oxygène. Un simple dégazage ne suffira pas, car les équilibres ne s'établissent que très lentement, la solution pourrait se réoxygéner. Il faut donc opérer à l'abri de l'air.

2° Pour raccourcir le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, il est préférable d'opérer sur un sol, le temps de diffusion dans un gel étant plus long. Pour pallier la faible concentration en substances réductrices, on utilisera de fortes teneurs en gélatine. Il faut donc, pour avoir des sols, travailler à une température supérieure à la normale, ce qui pose un problème de régulation de température, de maintien des concentrations malgré l'évaporation, etc...

3° Il faut éviter l'attaque microbienne de la gélatine pendant la durée des mesures.

4° Du point de vue pratique, la grande durée des mesures impose l'utilisation d'un appareillage simple, pouvant être facilement reproduit à un grand nombre d'exemplaires afin de procéder à plusieurs mesures simultanées.

Ces différents écueils ont été évités en utilisant des électrodes de platine spéciales, hermétiques, remplies sous vide d'azote purifié et

<sup>(80)</sup> S. KIRUCHI et T. FUJII, *Jl Soc. Sc. Phot. Japan*, 1947, 41, 7.

<sup>(81)</sup> A. BYCICHIN, A. STEHLIK, B. KOVARIK et C. HALAMEK, *Prehled fotogr. filmove techn.*, 1952, 5, 12.

placées par groupes dans une enceinte thermostatée avec l'électrode de référence.

Ces électrodes sont constituées par un fil de platine de 1 mm de diamètre et de 3 cm de long, scellé par son tiers supérieur à travers la paroi d'une boule de verre pyrex de 20 cm<sup>3</sup>. Ce scellement, réalisé par perle enrobée, tient le vide et résiste aux chocs thermiques. La boule de pyrex se prolonge du côté opposé à l'électrode par un tube de pyrex d'environ 18 cm de long, comportant un robinet à voie droite près de la boule (fig. 5).

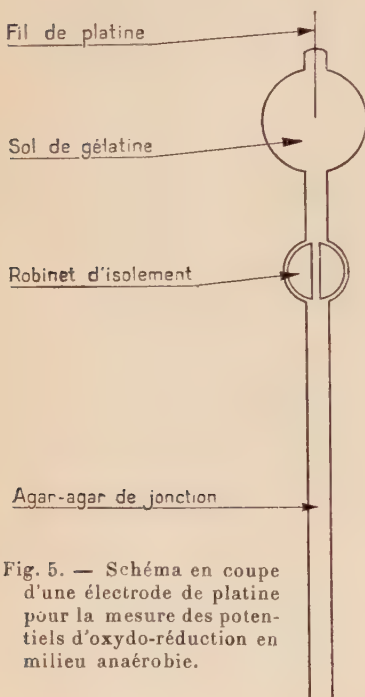


Fig. 5. — Schéma en coupe d'une électrode de platine pour la mesure des potentiels d'oxydo-réduction en milieu anaérobie.

Ces électrodes, soigneusement lavées au préalable, sont individuellement remplies du mélange, préparé à l'avance, de gélatine, de tampon, etc... Ce mélange est dégazé deux fois à chaud (60°) sous vide partiel d'azote (azote purifié par passage sur pyrogallate de potassium, puis sur tournure de cuivre à 800°). Les électrodes sont immergées ouvertes dans le mélange avant ce dégazage. Il suffit à la fin de ce dernier de parfaire le vide quelques instants, puis de revenir à la pression normale pour les remplir sans aucun contact avec l'oxygène atmosphérique.

L'extrémité libre des tubes d'électrodes est remplie à la seringue d'une solution à 8 p. 100 d'agar-agar saturée de chlorure de potassium, à chaud. On prend au préalable la précaution de prolonger le tube de verre par 2 cm de tube de caoutchouc, de façon qu'après refroidissement et contraction, le cylindre d'agar-agar dépasse du tube de verre, une fois ce tube de caoutchouc enlevé.

Le liquide de jonction est constitué par une solution saturée à 60° de chlorure de potassium, contenue dans une cuvette en matière plastique de 15 × 20. Une deuxième cuvette est munie de vis et de joints de façon à recouvrir la première hermétiquement une fois retournée. Cette cuvette est percée de 20 trous dans lesquels passent

les extrémités de 19 électrodes de platine et le tube de jonction d'une électrode de référence.

Cet ensemble peut être maintenu plus d'un mois à 40° sans qu'il y ait évaporation sensible du liquide de jonction.

## CHAPITRE II

### Mesure du potentiel dit « spontané ».

#### Introduction.

On appellera « Potentiel d'oxydo-réduction spontané » le potentiel que prend une électrode de platine plongée dans un sol de gélatine à un  $pH$  donné, sans addition d'aucune autre substance que le tampon assurant le  $pH$ .

Si l'on opère sur une gélatine déminéralisée, donc débarrassée des réducteurs d'origine minérale, ce potentiel ne dépend que des réducteurs naturels, sucres et aldéhydes.

Or, on vient de voir que la plus grande partie de ces aldéhydes est liée à la molécule protéique. Une fraction seulement du reste est à l'état oxydé. Donc, plus la dégradation de la gélatine sera poussée, plus la quantité d'aldéhydes oxydés sera petite devant la quantité d'aldéhydes non oxydés libres.

Ce potentiel spontané dépendra donc uniquement de la concentration en aldéhydes réducteurs libres, sauf peut-être tout au début des mesures où la gélatine est très peu dégradée. En effet, la concentration en aldéhyde oxydé restera constante puisqu'on opère en l'absence d'oxydant.

A un  $pH$  donné et constant, le potentiel du système est donné par la relation :

$$E = E_0' - \frac{RT}{nF} L_n \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})}.$$

Soit, puisque la concentration en produit oxydé est constante :

$$E = E_0' - \frac{RT}{nF} L_n (\text{Red}) + Cte.$$

Par suite, si l'on compare les potentiels à deux instants  $T=0$  et  $T=x$ , on peut écrire :

$$L_n (\text{Red})_{t=x} - L_n (\text{Red})_{t=0} = \frac{E_{t=0} - E_{t=x}}{RT/nF}$$



soit :

$$\frac{(\text{Red})_{t=x}}{(\text{Red})_{t=0}} = e^{(E_{t=0} - E_{t=x})nF/RT}$$

Cette relation permet de calculer la concentration en réducteur à un instant quelconque, en prenant comme unité de concentration la concentration en réducteur à l'instant initial, ce qui suffit pour avoir l'allure de la libération du réducteur.

**Mesures.** — Elles ont été effectuées sur une gélatine de peau déminéralisée, en solution

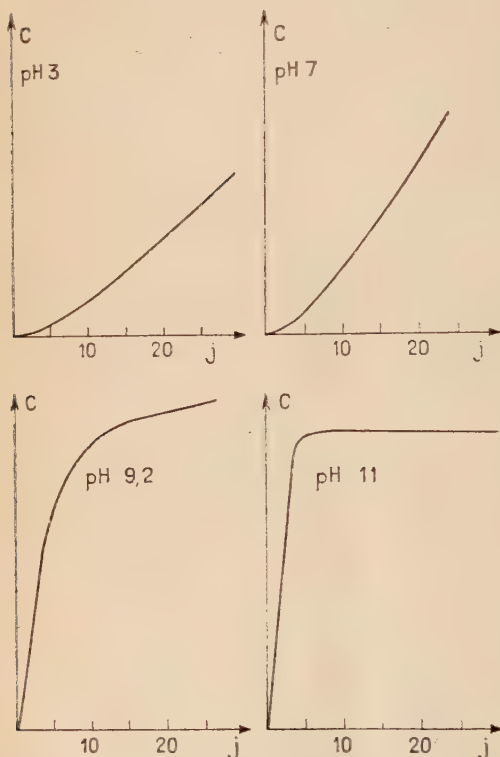


Fig. 6. — Libération des aldéhydes par une même gélatine à divers pH (Les échelles de concentration sont arbitraires et non comparatives).

1 mois, la température étant maintenue

à 10 p. 100 dans des tampons 0,1 M. Ceux-ci étaient constitués par le mélange acide phtalique + acide chlorhydrique jusqu'à  $pH = 5$ , et par des mélanges de phosphates au-dessus.

Il était prévu deux électrodes pour chaque tampon. Dans l'une d'elles, on avait utilisé comme antiseptique du chloroforme, dans l'autre du toluène. L'identité du potentiel des deux électrodes a permis de constater que ces deux produits n'affectaient pas les mesures.

La première mesure du potentiel était effectuée après 5 heures. L'origine des temps étant l'instant où la gélatine était mélangée à la solution tampon.

Les mesures se suivaient ensuite de 12 en 12 heures pendant

**Résultats.** — Les vitesses de libération à divers pH sont résumées par la figure 6. On y remarquera que :

1° Après une période de latence variant de 1 à 4 jours, la quantité de réducteur libérée est proportionnelle au temps écoulé.

2° Lorsque l'on se rapproche de la quantité totale de réducteur présent, la pente de la courbe diminue et tend vers un palier. Cette évolution complète d'une courbe n'est visible qu'à  $pH$  11, où le palier est atteint le cinquième jour. L'amorce du palier est visible sur la courbe à  $pH$  9,2 mais n'est pas atteinte le 25<sup>e</sup> jour. Sur les autres courbes, on est toujours au bout de 25 jours dans la portion rectiligne.

Il y a donc une différence considérable dans la vitesse de libération en fonction du  $pH$  du sol de gélatine.

Il est intéressant de noter que cette vitesse de libération en fonction du  $pH$  varie comme la vitesse d'hydrolyse de la gélatine en fonction également du  $pH$  (fig. 7). Cette identité sera discutée plus loin.

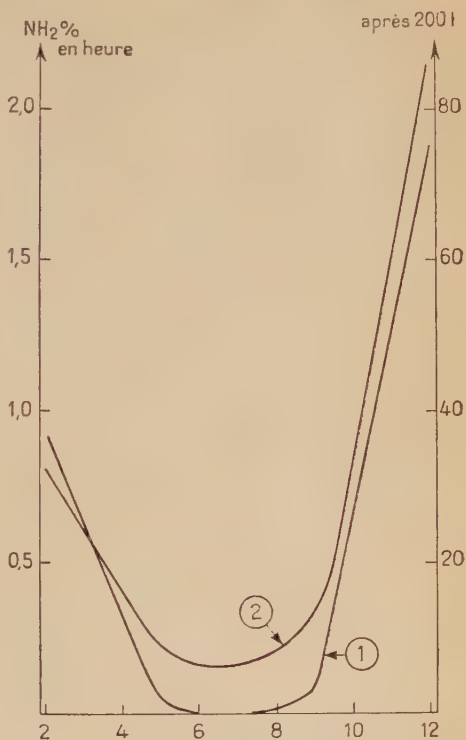


Fig. 7. — Dégradation d'une même gélatine à divers  $pH$  (40° C).

1° Vitesse de dégradation en liaisons peptidiques détruites par heure.

2° Pourcentage de groupes aminés libres après 200 heures.

## CHAPITRE III

### Mesure du potentiel normal apparent.

#### Principe.

On vient de voir que la libération des réducteurs suit une loi linéaire après un temps variant de 1 à 4 jours suivant le  $pH$  du sol. On peut donc considérer après ce temps d'induction qu'un intervalle de temps donné correspond à l'apparition d'une quantité donnée de

réducteur dans le milieu. Si donc dans une électrode nous ajoutons au départ une quantité connue de réactif oxydant, ce réactif va être réduit au cours du temps. La courbe de variation du potentiel en fonction du temps sera identique à une courbe de titrage volumétrique puisque l'échelle des temps est équivalente à un facteur constant près, à une échelle de concentration en réducteur libéré.

Si la quantité de réactif initialement ajoutée est inférieure à la quantité totale de réducteur pouvant être libérée, la courbe obtenue sera complète. Elle présentera en particulier un point d'équivalence qui permettra de calculer le potentiel normal apparent du système Red-Ox présent dans les gélamines étudiées.

En effet, au point d'équivalence d'une réaction :



Le potentiel est donné par la relation :

$$E = \frac{aE'_{0_1} + bE'_{0_2}}{a + b}$$

ce qui permet, connaissant  $E'_{0_1}$  et mesurant  $E$  de calculer  $E'_{0_2}$ .

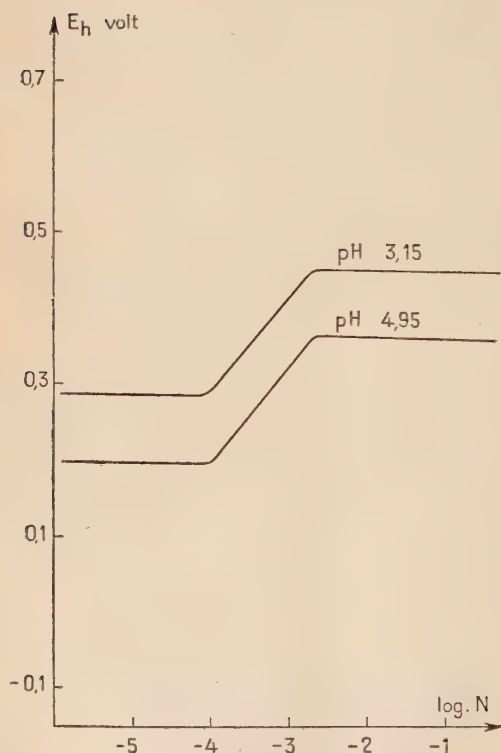


Fig. 8. — Variations du potentiel normal calculé du système gélatine-chromate de potassium en fonction de la concentration initiale en chromate de potassium.

**Evidence de deux systèmes d'oxydo-réduction dans les gélamines.** — Si l'on effectue une série de mesures à  $pH$  constant mais à diverses concentrations en réactif oxydant, le calcul ci-dessus ne donne pas une valeur constante pour le potentiel normal. En utilisant un intervalle de concentration assez étendu (de  $N.10^{-6}$  à  $N.10^{-1}$ ), on voit que le potentiel normal calculé reste constant pour les teneurs comprises entre  $N.10^{-6}$  et  $N.10^{-4}$  puis

croît rapidement pour former un deuxième palier au delà de  $5N.10^{-3}$  (fig. 8):

Nous avons donc affaire à deux systèmes d'oxydo-réduction distincts. Pour les faibles concentrations en oxydant le système le plus réducteur intervient seul, tandis que pour de très fortes doses, c'est le deuxième système qui impose le potentiel.

**Potentiels normaux des deux systèmes.** — Etant donné ce qui précède, on voit qu'en appliquant le principe décrit ci-dessus on emploiera une concentration initiale en réactif oxydant inférieure à  $N.10^{-4}$  pour trouver le potentiel normal du premier système et supérieure à  $N.10^{-2}$  pour obtenir le potentiel du second système.

Comme les concentrations en question sont faibles, surtout pour le premier système, on peut considérer que l'on ne fait pas une erreur supérieure aux erreurs expérimentales en assimilant le potentiel ainsi déterminé à un potentiel normal vrai et non à un potentiel normal apparent.

Cette méthode de calcul conduit aux courbes de la figure 9.

On peut y constater que le premier système est effectivement plus réducteur que le second, l'écart des potentiels normaux étant de 170 millivolts.

On voit également que le potentiel normal dépend du  $pH$ , ce que nous savions déjà à prévoir les courbes de potentiel spontané, et que la réaction

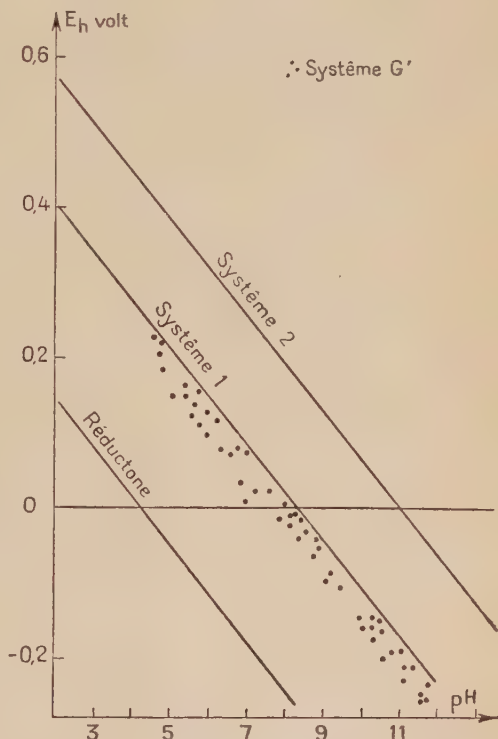


Fig. 9. — Potentiels normaux des deux systèmes oxydo-réducteurs présents dans les gélatines, du système réductone-oxydoréductone et du système G' des glucides.

tion de réduction met en jeu un atome d'hydrogène, la pente étant sensiblement égale à 62 millivolts par unité  $pH$ , soit à  $(RT/F) pH$  volts pour la température de mesure ( $40^\circ$ ).

On a donc, exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène :

$$\text{Système 1 : } E = 0,527 - \frac{RT}{F} L_n \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})} - \frac{RT}{F} pH \text{ volts.}$$

$$\text{Système 2 : } E = 0,697 - \frac{RT}{F} L_n \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})} - \frac{RT}{F} pH \text{ volts.}$$

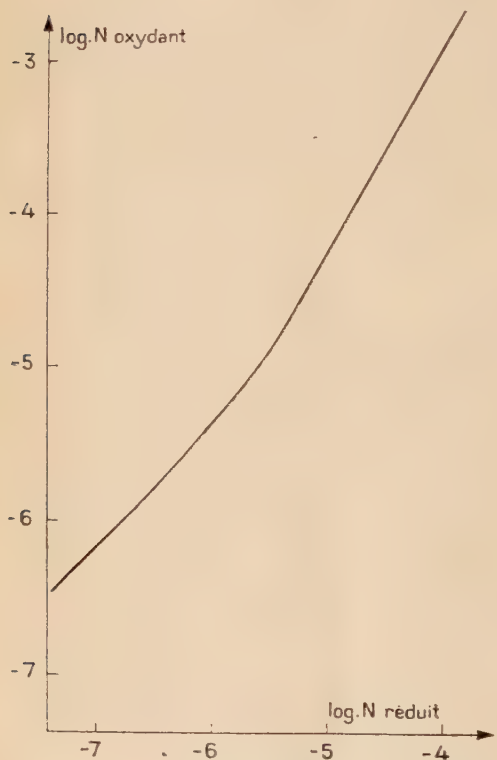


Fig. 10. — Quantité de chromate réduit par jour en fonction de la concentration initiale du chromate ( $pH$  3).

### **Equilibre réducteurs-gélatines.**

— Nous avons vu plus haut que la vitesse de libération des aldéhydes suivait d'une façon étroite la dégradation de la molécule de protéine. Il y a plus. Cette vitesse de libération dépend également de la quantité d'oxydant présent : elle augmente d'une façon sensiblement proportionnelle à la concentration en oxydant (fig. 10).

Ceci indique que la liaison réducteurs-gélatine est due à une réaction réversible ; une plus grande quantité d'oxydant en accélérant la vitesse d'oxydation des réducteurs libres, donc en diminuant plus vite leur concentration, déplace plus rapidement l'équilibre.

**Nature des réducteurs étudiés.** — Nous avons énuméré plus haut (1<sup>re</sup> partie, chap. I<sup>er</sup>) les différents réducteurs susceptibles de se rencontrer dans une gélatine. De ces différents réducteurs, étant donné



que nous avons travaillé sur une gélatine déminéralisée, seuls les hydrates de carbone et leurs produits de dégradation sont susceptibles d'être présents.

Or, il est intéressant de constater que le potentiel normal du premier système oxydo-réducteur est voisin de celui mesuré par R. Wurmser et J. Geloso <sup>(82)</sup> pour le système G' concourant au potentiel limite des solutions de glucides, l'écart n'étant pas supérieur à la somme des erreurs expérimentales.

Il est donc logique d'attribuer le potentiel d'oxydo-réduction des gélatines, dans les conditions de ces mesures, aux aldéhydes de dégradation des sucres dont on a montré l'existence dans la première partie de ce travail. Par contre, les potentiels mesurés s'éloignent considérablement de ceux du système réductone-oxyréductone mesurés par R. Wurmser, N. Mayer et O. Crépy <sup>(83)</sup>. Il est donc peu logique d'admettre la présence de cette substance dans les gélatines.

### Conclusions.

Les gélatines contiennent deux systèmes d'oxydo-réduction du type :



dont les potentiels normaux à  $pH = 0$  et à  $40^\circ$  sont respectivement 0,527 et 0,697 V.

Le premier de ces deux systèmes semble être le même que celui qui intervient dans le potentiel limite des solutions de glucides, et se trouve présent à une dose correspondant à environ  $10^{-4}$  électrons disponibles par kilogramme de gélatine sèche.

Les deux systèmes sont liés à la gélatine par une réaction réversible.

La réduction des sels d'argent est possible avec ces aldéhydes dans les conditions habituellement rencontrées dans la préparation des émulsions photographiques. En effet, le système I est réducteur vis-à-vis des ions argent pour les concentrations en argent supérieures à  $10^{-12}$  (en grammes/litre) (à  $pH$  7) et le système II le devient pour les concentrations supérieures à  $10^{-9}$  (toujours à  $pH$  7).

La présence de ces aldéhydes dans les gélatines étant générale, toute gélatine est susceptible de réduire les sels d'argent si l'on se place dans des conditions convenables.

(82) R. WURMSER et J. GELOSO, *J. Chim. Phys.*, 1929, 26, 447.

(83) R. WURMSER et N. MAYER et O. CRÉPY, *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 101.

## TROISIÈME PARTIE

**ACTION DES « RÉDUCTONES »  
CONTENUES DANS LES GÉLATINES  
SUR LES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES**

Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction dont on a rendu compte dans la deuxième partie de ce travail montrent que les « réductones » contenues dans les gélatines sont capables de réduire des sels d'argent dans les conditions habituellement rencontrées lors de la préparation des émulsions photographiques.

Dans les chapitres qui vont suivre, il sera rendu compte de diverses expériences tentées dans le but de définir quelles sont les répercussions de cette réduction sur les propriétés photographiques des émulsions où elle a lieu.

L'interprétation de ces expériences reposera :

a) d'une part sur la *physico-chimie de l'association* [gélatine + réductones], physico-chimie dont les caractères principaux, à savoir :

- 1° fixation réversible des « réductones » sur la gélatine ;
- 2° vitesse de libération des « réductones » par la gélatine en fonction du  $pH$  du milieu et de la température ;
- 3° potentiel d'oxydo-réduction des « réductones » ; ont été étudiés et décrits dans les première et deuxième parties ;

b) d'autre part sur les *théories modernes concernant le mécanisme de la sensibilité à la lumière des émulsions photographiques*.

Aussi nous ne croyons pas inutile de donner ici un bref rappel de ces théories.

## CHAPITRE PREMIER

**Les théories modernes concernant le mécanisme  
de l'action de la lumière sur les émulsions  
de gélatino-halogénures d'argent.**

**Existence d'une image latente.**

Diverses expériences ont montré que le potentiel critique d'oxydo-réduction est le même pour le développement d'un cristal comportant une image latente et pour un cristal vierge <sup>(84)</sup>. La révélation préfé-

(84) M. ABRIBAT, *Phot. JI*, 1952, B 92, 25.

entielle des grains présentant une image latente n'est que le résultat d'une différence de cinétique dans la réduction des grains exposés et des grains vierges <sup>(85)</sup> <sup>(86)</sup>.

Cette différence de cinétique est due à ce que l'argent métal constitue un catalyseur de la réduction des halogénures d'argent, la réduction ne se faisant rapidement qu'à une interface triple réducteur/ $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  <sup>(87)</sup>. Un grain exposé à la lumière comporte, en particulier à sa surface, un certain nombre de « germes » d'image latente. Ceux-ci étant constitués par un amas de quelques atomes d'argent métal, forment de telles interfaces. Au contraire, il n'en existe normalement pas sur un grain vierge.

### Formation de l'image latente.

Ces germes prennent, en effet, naissance sous l'action de la lumière sur le cristal d'halogénure d'argent, par le mécanisme suivant :

**Réaction photolytique primaire.** — Un ion brome (ou  $\text{Cl}^-$ , ou  $\text{I}^-$ ) absorbe un photon et expulse un électron :  $\text{Br}^- + h\nu \rightleftharpoons \text{Br}^0 + e$ . Le brome (ou le chlore) libéré migre dans le cristal. Dans le cas des émulsions bromure (ou chlorure) pur cette migration se poursuit jusqu'à la surface. Dans le cas des émulsions mixtes (chloro- ou bromo-iodure) le brome (ou le chlore) migre jusqu'à un ion iode qu'il déplace <sup>(88)</sup>. De toute façon de l'halogène est expulsé à la surface du grain et absorbé par la gélatine.

Quant à l'électron, l'énergie absorbée le fait passer dans la bande de conductibilité électronique du cristal (Bande Ag 5S).

**Migration électronique.** — Les électrons envoyés dans la bande de conductibilité électronique s'y déplacent jusqu'à ce qu'ils rencontrent un point où le niveau d'énergie est plus faible. Ils sont capturés par ces niveaux qui pour eux constituent des « pièges ». Ces pièges sont situés dans certains points privilégiés du cristal, points qui sont des « centres de sensibilité ». Ces points acquièrent donc des charges négatives.

**Migration ionique.** — Sous l'influence du champ créé par les charges négatives accumulées sur les centres de sensibilité, des ions  $\text{Ag}^+$

<sup>(85)</sup> M. VOLMER, *Zeits. Wiss. Phot.*, 1921, 20, 189.

<sup>(86)</sup> T. H. JAMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 536.

<sup>(87)</sup> T. H. JAMES et G. KORNFIELD, *Chem. Rev.*, 1942, 90, 1; *Sc. et Ind. Phot.*, 1945 [2], 16, 27.

<sup>(88)</sup> J. POURADIER et H. CHATEAU, *Sc. et Ind. Phot.*, 1954 [2], 25, 188.

migrent dans le cristal pour venir s'y neutraliser. Il en résulte la formation d'amas d'atomes d'argent métal aux lieux et places occupés par les centres de sensibilité chargés <sup>(89)</sup>. Suivant leur taille, ces amas appartiennent à plusieurs catégories :

1° les pré-sous-germes, comportant un nombre d'atomes d'argent trop faible pour être stables et qui « s'évaporent » rapidement. Leur existence est la cause d'un seuil absolu de sensibilité ;

2° les sous-germes suffisamment gros pour être stables, mais insuffisamment pour constituer une interface triple modifiant la cinétique de réduction chimique du cristal ;

3° les germes, capables de modifier cette cinétique.

L'existence de ces trois sortes d'amas d'argent explique ce que l'on a appelé les écarts à la réciprocité ou les défauts d'intégration. On avait en effet observé que deux luminations (produits d'un éclaircissement par le temps d'éclaircissement) égales mais non identiques ne sont pas équivalentes vis-à-vis de l'émulsion photographique. C'est d'ailleurs l'étude de ces écarts qui a amené à découvrir l'existence de plusieurs catégories de germes (par exemple, voir <sup>(90)</sup> <sup>(91)</sup>).

### Nature des centres de sensibilité.

La phase essentielle dans la préparation d'une émulsion sensible est donc la création des centres de sensibilité dans le cristal. Ces centres sont dus à des imperfections du cristal, imperfections de diverses natures :

- lignes de fissure dues à des actions mécaniques ;
- défauts de Frenkel (emplacements vacants d'ions  $\text{Ag}^+$ ) ;
- défauts de Schottky (emplacements vacants d'ions  $\text{Ag}^+$  et d'ions  $\text{Br}^-$  en nombres égaux) ;
- inclusions de microcristaux (5 à 10 molécules) de sulfure d'argent ;
- enfin, éventuellement, petits amas d'atomes d'argent.

### Relations entre la position et le nombre des centres et la sensibilité à la lumière.

L'action de ces centres sur le noircissement final diffère suivant leur position et leur nombre :

a) les révélateurs usuels n'agissent qu'en surface ou relativement

<sup>(89)</sup> Ces trois phases de la formation de l'image latente constituent la théorie de N. F. MOTT et R. W. GURNEY dans *Electronic processes in ionic crystals*, Clarendon Press, édit., Oxford 1950, 2<sup>e</sup> édition.

<sup>(90)</sup> J. H. WEBB et C. H. EVANS, *Phot. Jl*, 1940, 80, 188.

<sup>(91)</sup> P. C. BURTON et W. F. BERG, *Phot. Jl*, 1946, 86, 1.

près de la surface du grain. Les germes très profonds sont donc perdus ;

*b*) il est intéressant d'avoir plusieurs germes d'image latente à la surface, le grain étant plus rapidement réduit. Le révélateur agissant en plusieurs points, la cinétique du grain exposé différera davantage de celle du grain vierge ;

*c*) il n'est pas intéressant d'avoir un trop grand nombre de centres. Les photons absorbés par le grain se répartissant entre ceux-ci, il en faudra davantage pour les amener à l'état de germes.

Il s'ensuit que le maximum de sensibilité sera atteint pour un grain possédant le nombre optimum de centres (compromis entre *b* et *c*, soit en général de 4 à 5 centres), ces centres étant tous superficiels.

**L'amas d'argent métal, centre de sensibilité.** — Outre les travaux de A. Titov, signalés au début de ce travail, un certain nombre de faits sont en faveur de l'hypothèse selon laquelle un amas d'atomes d'argent de taille convenable constitue un centre de sensibilité. Citons seulement le plus probant : si l'on expose une émulsion de façon à n'y créer que des sous-germes, cette émulsion est sursensibilisée vis-à-vis d'une deuxième pose. Ceci montre que les sous-germes ont été transformés en germes, c'est-à-dire que de nouveaux ions argent se sont réduits à l'emplacement de ces sous-germes. Ceux-ci ont donc fonctionné en tant que pièges à photoélectrons <sup>(92-94)</sup>.

## CHAPITRE II

### L'action des réductones sur les émulsions photographiques ordinaires.

#### Principe et description du processus expérimental.

On a cherché à comparer les propriétés d'émulsions dans lesquelles la teneur en « réductones » libres était le seul facteur variable, les autres facteurs étant maintenus aussi constants que possible.

Pour cela, on a choisi une gélatine de base inerte, présentant à l'acide 2 thiobarbiturique la plus faible réaction des réductones que nous ayons observée. Cette gélatine a été partagée en plusieurs lots

<sup>(92)</sup> G. E. MOORE, *Phot. Jl* 1941, 81, 27.

<sup>(93)</sup> S. E. SHEPPARD, W. VANSELOW et R. F. QUIRK, *Jl Franklin Inst.*, 1945, 240, 452.

<sup>(94)</sup> C. JAUSERAN, *Sc. et Ind. Phot.*, 1943 [2], 14, 97.



auxquels on a ajouté des quantités variables de diverses réductones de synthèse.

On a ainsi obtenu une série de gélâtines présentant des vitesses de libération des réductones différentes, ces vitesses dépendant de l'affinité pour la gélatine et de la concentration des réductones ajoutées. Il est évident que ces gélâtines ne différaient que sur ce point particulier, et étaient par ailleurs identiques.

Chaque lot de gélatine a été employé seul pour préparer une émulsion photographique, du type émulsion positive pour papier.

Toutes ces émulsions ont été préparées dans les mêmes conditions, avec le même appareillage, puis exposées à la lumière et développées dans des conditions identiques, en utilisant un révélateur externe (Kodak D-163).

Par conséquent, les différences de comportement observées entre ces émulsions ne peuvent être attribuées qu'aux différences dans la libération des réductones existant dans les divers lots de gélatine.

### Résultats.

Les « réductones » appartenant au même groupe chimique donnent des résultats comparables. Nous indiquerons leur action en les classant par groupes chimiques d'affinité croissante pour la gélatine.

#### a) *Acétals*. — Exemples :

Acétal glycérique :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Acétal glycolique :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Ils n'ont que peu ou pas d'action, même à forte dose sur la sensibilité et le voile. Dans le cas où une action est observée, il s'agit d'une sensibilisation.

Dans ces acétals, la fonction aldéhyde est bloquée. Il en résulte que, d'une part, leur affinité pour la gélatine est nulle et que, d'autre part, ils ne peuvent réduire les sels d'argent. Toutefois, la fonction aldéhyde est libérée à chaud. Cette libération peut, par conséquent, se produire pendant la maturation chimique. Il y a alors compétition entre la fixation de la réductone par la gélatine et la réduction des halogénures d'argent par la réductone.

Dans le cas de très fortes doses, cette réduction pendant la maturation chimique est suffisante pour créer des centres externes, d'où le début de sensibilisation observé.

*b) Aldéhydes-alcools  $\alpha$  ou céto-alcools  $\alpha$ .* — Exemples :

Aldéhyde glycolique :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHO}$

Aldéhyde glycérique :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$

Dihydroxyacétone :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ .

Ils manifestent une nette action désensibilisatrice, sans modifier le voile chimique.

Ces « réductones » sont faiblement fixées par la gélatine, de sorte que la plus grande partie est disponible dès la maturation physique. Il en résulte la formation de germes dès ce stade, donc une désensibilisation (voir chap. 1<sup>er</sup>, § 4). Les germes étant internes ne sont pas atteints par le révélateur lors du développement et ne provoquent donc pas de voile.

*c) Dialdéhydes-alcool  $\alpha$ .* — Exemple :

Triose-réductone :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CHO}$ .

Ils conduisent à une désensibilisation et à un voile chimique intenses.

Plus énergiquement liés que les aldéhydes alcools  $\alpha$ , ils ne sont libérés que pendant la maturation chimique, mais dès le début de celle-ci. Comme par ailleurs leur pouvoir réducteur est élevé, ils peuvent créer des germes externes, ce qui amène un voile chimique intense et, par suite, une désensibilisation.

*d) Aldéhydes ou dialdéhydes simples.* — Exemples :

Formol :  $\text{H} - \text{CHO}$

Glyoxal :  $\text{OCH} - \text{CHO}$

Méthylglyoxal :  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$ .

Ils provoquent une sensibilisation marquée, la rapidité de l'émulsion d'essai pouvant atteindre le quadruple de celle que donne l'émulsion fabriquée avec la gélatine de base pure.

Si l'on accroît la quantité présente, on passe par un maximum de sensibilité au delà duquel le voile chimique croît rapidement.

Ceci s'explique par le fait que ces réductones étant très énergiquement liées par la gélatine ne sont libérées que lentement au cours de la maturation chimique.

Leur action réductrice se traduit donc par la formation de centres externes, d'où un accroissement de sensibilité.

L'augmentation de la quantité de réductones provoque un accroissement du nombre et de la taille (donc de l'efficacité) de ces centres, jusqu'au moment où, d'une part, on dépasse le nombre optimum de

centres et, d'autre part, les amas d'argent sont assez gros pour ne plus être des centres de sensibilité mais des germes. On observe à ce stade la « montée » du voile chimique.

### Conclusions.

Ces essais démontrent que les réductones ont une action sur les émulsions photographiques, et cette action s'explique aisément dans le cadre des théories résumées au précédent chapitre.

Les « réductones » réduisent les cristaux d'halogénures d'argent probablement à l'emplacement de défauts pré-existants, pour créer des amas d'argent métal avant toute exposition à la lumière. Si les amas formés sont très petits, du genre pré-sous-germes, ils disparaissent rapidement et on ne constate aucun changement dans le comportement de l'émulsion (cas de l'action des acétals à petite dose par exemple). Si les « réductones » sont assez abondantes pour créer des sous-germes, celles-ci agissent en tant que centres de sensibilité supplémentaires : si l'action réductrice a eu lieu pendant la maturation physique, ces centres sont internes, et l'on observe une désensibilisation ; si elle se produit pendant la maturation chimique, on observe une sensibilisation, à moins que l'on dépasse nettement le nombre optimum de germes après exposition.

Enfin, si l'action est trop intense, les amas sont assez gros pour constituer des germes sans action ultérieure de la lumière : on observe alors un voile chimique plus ou moins intense si les germes en question sont externes (cas de la triose réductone par exemple) ou une désensibilisation s'ils sont internes (ils ne sont pas alors atteints par le révélateur, mais continuent à fonctionner en tant que pièges à électrons).

## CHAPITRE III

### L'action des réductones sur les émulsions photographiques sensibilisées à l'or.

#### Introduction.

On sait que des gélatines en apparence semblables réagissent différemment à la sensibilisation à l'or. On peut, de ce point de vue, classer les gélatines en trois catégories :

1° *les gélatines inertes* : dans une émulsion à base de semblables gélatines, la sensibilisation à l'or est sans effet ;

2° *les gélatines sensibles* : avec de telles gélatines la sensibilisation à l'or se traduit par un gain de sensibilité;

3° *les gélatines voilantes* : avec lesquelles la sensibilisation à l'or se traduit par un voile chimique plus ou moins intense.

Lors de la première application de la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique à des gélatines, A. Steigmann <sup>(20)</sup> <sup>(21)</sup> avait indiqué une relation entre la couleur de la coloration développée et les propriétés de la gélatine essayée vis-à-vis de la sensibilisation à l'or.

On pourrait croire, puisque les expériences exposées dans la première partie de ce travail ont montré que cette réaction des gélatines est due à la présence des « réductones » que l'influence de ces corps sur la sensibilisation à l'or est suffisamment démontrée.

La question doit cependant être approfondie. On a vu, en effet, que la nature des colorants formés par l'action de l'acide thiobarbiturique dépend des conditions opératoires et des concentrations des diverses réductones présentes. Il faut donc attacher plus d'importance à l'intensité de la coloration obtenue qu'à sa couleur, appréciée à l'œil comme le fait A. Steigmann.

Par ailleurs, la maturation chimique d'une émulsion s'effectue entre 50° et 70° en général, pendant un temps excédant rarement 30 minutes. Les conditions de réaction (20 minutes à 100°) choisies par A. Steigmann pour la réaction thiobarbiturique semble donc trop loin des conditions réelles. En effet, compte tenu de la chaleur d'activation mise en jeu dans cette réaction, les conditions de maturation équivalent tout au plus à 5 minutes à 100°.

On a donc cherché à relier l'intensité de la coloration à l'instant initial de la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur une gélatine avec son comportement vis-à-vis de la sensibilisation à l'or.

**Processus expérimental.** — On a procédé à la réaction de l'acide 2-thiobarbiturique sur un grand nombre de gélatines de chacune des trois catégories inertes, sensibles et voilantes définies plus haut, et déterminé le spectre d'absorption correspondant, la réaction étant effectuée dans des conditions standards (5 minutes à 100°).

La somme des densités optiques aux maxima d'absorption d'un spectre a été considérée comme proportionnelle à la vitesse de libération des réductones à l'origine pour la gélatine correspondante, donc proportionnelle à la quantité de réductones pouvant agir pendant la maturation chimique.

**Résultats.** — Le grand nombre d'échantillons étudiés d'une part et d'autre part le très large intervalle de vitesse de libération observé ( $\Sigma D$  de 0,05 à 1,70) ont permis une étude statistique valable des résultats.

On a pu ainsi déterminer pour chaque vitesse de libération des réductones, quel est le nombre probable de gélâtines appartenant à chacune des trois classes pour 100 échantillons.

Ce dernier résultat apparaît sur la figure 11. On voit qu'en parcourant l'échelle croissante des densités, la

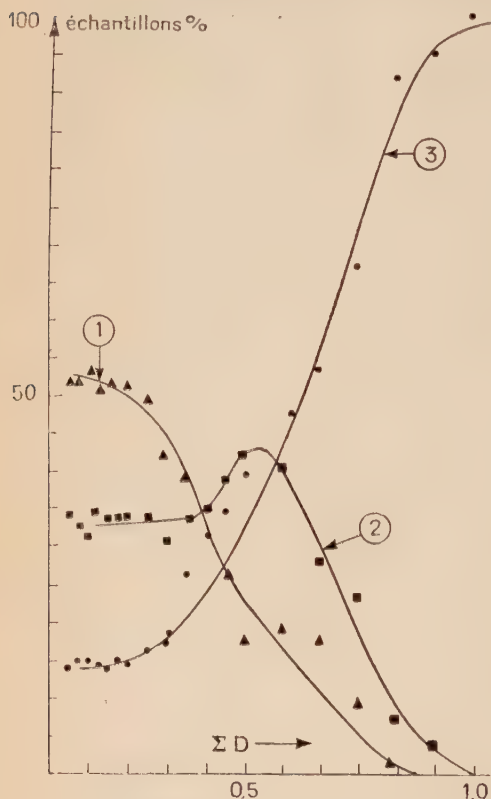


Fig. 11. — Répartition statistique des gélâtines d'après leur teneur en aldéhydes labiles. (1) : gélâtines inertes; (2) : gélâtines sensibles; (3) gélâtines volantes (Cas des émulsions sur-sensibilisées par les sels d'or).

probabilité d'avoir affaire à une gélatine inerte, d'abord maximum, diminue pour faire la place à une plus grande probabilité d'avoir une gélatine sensible. Cette deuxième catégorie de gélatine s'efface ensuite devant la classe des gélâtines volantes qui est la seule existante au delà de  $\Sigma D = 1,1$ .

**Discussion.** — On doit tenir compte dans l'interprétation de ces résultats de l'influence gênante des constituants des gélâtines autres que les réductones et qui agissent aussi sur des propriétés des émulsions. Ces facteurs ont été négligés dans ces essais.

Il est certain que cette influence gênante est la cause du manque de netteté relatif

de la démarcation entre les trois classes au début des courbes. Dans la région des faibles densités, la dose de réductones est minimum, l'influence des autres agents est maximum. La proportion est inverse en fin de courbe, dans la région des fortes densités. Or, on peut constater que dans cette région les limites sont au contraire assez marquées.



On peut donc considérer que s'il avait été possible de tenir compte de tous les facteurs et de ne comparer que des gélatines identiques en tous points, excepté la teneur en réductones libres pendant la maturation chimique des émulsions, le contraste entre les trois groupes de gélatines aurait été aussi franc d'un bout à l'autre des courbes.

### Conclusions.

La libération d'une certaine quantité de réductones provenant de la gélatine employée est nécessaire pour qu'une sensibilisation à l'or produise un effet pendant la maturation chimique d'une émulsion. Cet effet est donc lié à la réduction d'une fraction des halogénures d'argent.

Toutefois l'effet produit ne se traduit par une augmentation de sensibilité que dans un petit intervalle de concentration en aldéhydes : au delà de cette zone, la sensibilisation à l'or se traduit par l'apparition d'un voile chimique. En deçà, il ne se manifeste aucun effet.

### Conclusions générales.

Un certain nombre de faits principaux ont été établis :

1° La gélatine contient, même après déminéralisation, des substances réductrices de nature organique. Ces substances font partie de la chaîne protéique et proviennent au moins en partie du collagène où elles existent normalement. Une partie de ces substances est relativement labile et fixée réversiblement sur la chaîne.

2° Ces substances sont libérées par un gel ou un sol de gélatine à une vitesse dépendant du  $pH$ , de la température, et de la concentration en oxydant du milieu. Il s'ensuit que la gélatine peut réduire les sels d'argent dans les conditions physiques rencontrées lors de la préparation d'une émulsion photographique.

3° Cette réduction a un effet sur les propriétés sensitométriques des émulsions photographiques, sensibilisées ou non par les sels d'or. Dans tous les cas, à des réductions plus intenses correspondent une augmentation de la sensibilité jusqu'à un maximum au delà duquel le voile chimique croît rapidement.

Ceci confirme une partie des travaux de K. W. Chibissov, I. M. Ratner et Als, en démontrant que la gélatine réduit les ions argent, et que les centres de sensibilité, germes de l'image latente et germes de voile, peuvent être constitués par de l'argent métallique.

Il n'a pas été démontré par contre que seul l'argent métallique

peut fournir des centres de sensibilité : les émulsions préparées avec des gélatines inertes présentent une sensibilité notable à la lumière, sensibilité qui peut être accrue par addition de réactifs sulfurants, à l'exclusion de tout réducteur. Ceci n'empêche pas l'action d'une réduction ultérieure par addition d'une gélatine riche en « réductones ». Il semble plutôt que l'on puisse conclure à la coexistence des deux types de centres.

Les hypothèses de A. Steigmann sur la sensibilisation à l'or sont confirmées en partie. Nos conclusions sont en léger désaccord avec ces hypothèses en ce qui concerne la nature exacte des corps réducteurs présents, ainsi que sur leur provenance. Quant à l'existence des acides thiazolidine-carboxyliques, auxquels A. Steigmann attribue la synergie (réactifs sulfurants + réactifs réducteurs) nos expériences ne peuvent ni la confirmer, ni l'infirmier.

Ces points, ainsi que beaucoup d'autres d'ailleurs, restent en suspens. D'ailleurs les spécialistes de cette question savent bien que l'étude complète de l'action d'une nouvelle catégorie de substance photographiquement active n'est pas à l'échelle d'un seul chercheur, mais à celle de tout un laboratoire.

Nous n'avons eu, dans la troisième partie de ce travail, d'autres préoccupations que de montrer que les « réductones » des gélatines constituent bien une telle catégorie de substances.

Il est d'ailleurs à remarquer que l'effet sur la sensibilité photographique des émulsions n'est que l'une des conséquences de la présence des « réductones » dans les gélatines.

Des recherches approfondies sur la position de ces corps dans la chaîne protéique permettraient d'augmenter nos connaissances sur la structure des collagènes. Il n'est pas impossible non plus que les liaisons réversibles réductones-gélatine interviennent dans la prise en gel des gélatines. Il est enfin probable que ces corps oxydo-réducteurs aient un rôle dans les métabolismes des substances vivantes. Des écarts entre la réaction à l'acide 2-thiobarbiturique de tissus sains et de tissus cancéreux ou scorbutiques ont d'ailleurs déjà été observés<sup>(95)</sup> <sup>(96)</sup>, ce qui est en faveur de cette hypothèse.

Il semble donc que la découverte des « réductones » de la gélatine ouvre une voie nouvelle dans plusieurs domaines de recherches, et nous pensons que c'est vue sous cet aspect qu'elle doit prendre le plus d'intérêt.

---

<sup>(95)</sup> K. M. WILBUR, F. BERNHEIM et O. W. SHAPIRO, *Arch. Biochem.*, 1939, 24, 305.

<sup>(96)</sup> M. L. G. BERNHEIM, F. BERNHEIM et K. M. WILBUR, *Nature*, 1953, 172, 306.

## LIVRES NOUVEAUX

---

**Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire**, par Alberte PULLMAN et Bernard PULLMAN. Préface du Professeur A. Lacassagne. Un vol. de 306 pages, avec 59 figures ( $16,5 \times 25$ ). Masson et Cie, éditeurs, Paris. Prix : 2 800 fr.

L'utilisation des composés chimiques pour la production expérimentale des tumeurs constitue l'un des moyens les plus importants de recherche des causes du cancer. Le mécanisme d'action de ces composés est aussi l'un des problèmes les plus passionnants de la chimie structurale et de la biochimie moderne. Les techniques de laboratoire les plus diverses ont été utilisées, avec des succès variables, pour sa solution.

Le livre de A. et B. Pullman fait le point de l'état actuel de la question. Les auteurs sont particulièrement qualifiés pour exposer ce sujet, ayant apporté personnellement des contributions importantes dans ce domaine. Ils sont à l'origine des nombreux travaux établissant des relations entre la capacité des substances chimiques à provoquer le cancer et les différentes caractéristiques de leur structure moléculaire. La théorie électronique de l'action cancérogène des molécules, dont ils sont les protagonistes, se présente aujourd'hui selon l'opinion particulièrement compétente de M. le Professeur Lacassagne, qui a préfacé l'ouvrage « comme la plus cohérente de celles proposées jusqu'ici ».

Destiné à des catégories très variées de lecteurs, chimistes organiciens, biochimistes, physicochimistes, médecins, etc., tous intéressés par le problème de la cancérisation chimique, ce livre est écrit d'une façon simple et accessible à tous. Les lecteurs apprécieront, en particulier, la description claire et dépourvue de toute complication mathématique des théories modernes sur la structure électronique des molécules, introduction indispensable à la compréhension de leur action pathogène. Ils apprécieront aussi sûrement la confrontation constante des propositions de la théorie avec les indications expérimentales provenant des domaines les plus divers. Les nombreux graphiques et tableaux qui résument ces indications constituent d'ailleurs un excellent outil de travail pour tous ceux qui se penchent sur le problème du cancer.

### Divisions de l'ouvrage.

I. — Activité cancérogène des molécules aromatiques : rappel des données expérimentales.

II. — Généralités sur la structure électronique des molécules aromatiques.

III. — Structure électronique et activité cancérogène des hydrocarbures aromatiques non substitués : corrélations théoriques.

IV. — Structure électronique et activité cancérogène des hydrocarbures aromatiques non substitués : corrélations expérimentales.

V. — Structure électronique et activité cancérogène des dérivés substitués des hydrocarbures : corrélations théoriques et expérimentales.

VI. — Les transformations métaboliques des hydrocarbures aromatiques.

VII. — Activité cancérogène et propriétés physicochimiques des molécules : spectre d'absorption ultraviolette et visible ; structure des états excités ; spectres de fluorescence ; spectres de phosphorescence ; spectres infrarouges ; susceptibilité diamagnétique ; énergie de résonance ; potentiels d'ionisation moléculaires ; potentiel de réduction.

VIII. — Les composés azoïques et stilbéniques.

Conclusions générales. — Index des principaux sujets.

P. I.

**Ultrarot-spektrum und chemische Konstitution**, par J. L. BELLAMY. Traduit de l'anglais par le Dr Werner BRÜGEL, 300 pages, 23 × 15. Dietrich Steinkopff, éditeur, 1955. Prix relié toile : D. M. 24.

Le Dr Wernel Brügel, de la Badische Anilin und Soda-Fabrik, présente une traduction de l'ouvrage anglais « The Infra-red spectra of complex molecules » de L. J. Bellamy. Le traducteur a respecté la présentation originale comprenant 22 chapitres groupés dans quatre parties, suivant les oscillations des liaisons envisagées : carbone-carbone et carbone-hydrogène, carbone-oxygène et oxygène-hydrogène, carbone-azote et azote-hydrogène et autres éléments.

Le Dr Werner Brügel était certes bien qualifié pour effectuer cette traduction en langue allemande, puisqu'il est l'auteur d'un « Einführung in die Ultrarotspektroskopie » paru chez le même éditeur.

A. W.

---

# TABLE DES MATIÈRES

## DU TOME 10

---

	Pages
Titre de volume. . . . .	1
Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique et ses dérivés, par MARCEL DELÉPINE . . . . .	5
Contribution à l'étude de l'acide pinonique et de ses dérivés, par LE-VAN-THOI . . . . .	35
Etude du microdosage de l'iode par la méthode catalytique, par F. LACHIVER . . . . .	92
Recherches sur les fonctions thiopyridone-2 et thiopipéridone-2, par JEAN RENAULT. . . . .	135
Synthèse et étude de divers N-benzyl thiamides, par ROGER BOUDET. . . . .	178
Contribution à l'étude des composés peroxydés de l'uranium et du molybdène, par GABRIEL TRIDOT . . . . .	225
Réduction duplicative de l'oxyde de mésityle et structure des produits obtenus, par MARJAN KOLOBIELSKI . . . . .	271
Contribution à l'étude des peroxydes organiques par polarographie, par M.-L.-J. BERNARD. . . . .	315
Contribution à l'étude des hydroxydes d'ammines métalliques, par ROBERT PARIS. . . . .	353
Errata. . . . .	388
Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides à base d'oxyde de cobalt, par JACQUES ROBIN . . . . .	389
Contribution à l'étude des dihydro- et tétrahydroisoquinoléines substituées en 1, par JEAN GARDENT . . . . .	413
Sur les acides camphane carboniques, par M. DE BOTTON . . . . .	455
Recherches sur la réaction de Diels-Alder avec des philodiènes ramifiés et non ramifiés, par Mme JEANNINE GILLOIS-DOUCET. . . . .	497
Les formes tautomères de la camphoquinone en solution, par J. MODIANO. . . . .	541
Pyrolyse de l'acétone. Étude théorique et pratique d'une lampe à cétène, par ALAIN GIBAUD . . . . .	590
Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des alliages cuivre-platine, par P. ASSAYAG . . . . .	637



Contribution à l'étude de l'union labile de l'oxygène au carbone : Influence de quelques substituants sur la photooxydation du mésodiphénylanthracène, par MARIE-THÉRÈSE MELLIER . . .	666
Thioéthers mésodiphénylanthracéniques, par ROBERT PANICO . .	695
Recherches sur la préparation par électrolyse ignée du germanium et de quelques-uns de ses alliages binaires avec les métaux de transition, par MARIE-JEANNE BARBIER-ANDRIEUX . .	754
Synthèses dans la série des naphtacènes, par MAURICE LOURY . .	807
Sur les nitrures et carbonitrures de fer, par RAYMOND BRIDELLE .	824
Phénomènes halochromes chez les diquinols anthracéniques diméthylaminés ou méthoxylés, par JACQUES ROBERT . . . .	871
Cinétique de la combustion du carbone à hautes températures et basses pressions, par XAVIER DUVAL . . . . .	903
Contribution à l'étude des phosphates de baryum et de calcium, par ANDRÉ ARTUR . . . . .	968
Contribution à l'étude du nitrate d'ammonium et de ses solutions solides, par J. MORAND . . . . .	1018
Recherches sur les hydrates de carbone et dérivés présents dans la gélatine et sur leur action sur les propriétés photographiques des couches photosensibles, par JEAN-MARC LANDUCCI . . . .	1061
..	
Livres nouveaux . . . . .	901, 1121

---

*Le Gérant : G. MASSON.*



DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.





3 8198 303 253 205

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

